

Einwirkung von Schwefel und Ethylenimin auf höhermolekulare symmetrische Ketone, 4. Mitt.¹

Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 92. Mitt.²

Friedrich Asinger*, Jürgen Stalschus³ und Alfons Saus^a

Institut für Technische Chemie und Petrochemie,
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D-5100 Aachen,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 19. September 1978. Angenommen 27. September 1978)

*On the Joint Action of Elementary Sulfur and Gaseous Ammonia on Ketones, 92.
(Reaction of Sulfur and Ethylenimine With Higher Molecular Ketones, 4.)*

The higher molecular ketones, undecanone-6 (**1**), tridecanone-7 (**2**), pentadecanone-8 (**3**), heptadecanone-9 (**4**) react with ethylenimine and sulfur to give 2,3-disubstituted 5,6-dihydro-1,4-thiazines (**9-12**) and 2,2-dialkylated thiazolidines (**17-20**). The reduction of **9-12** with formic acid yields the corresponding thiomorpholines **13-16** (70-90% yield). **9-12** is also obtained by the reaction of α -chloro ketones (**5-8**) and the sodium salt of cysteamine (30-75% yield); cysteamine reacts with **1-4** to give the thiazolidines **17-20** (37-53% yield).

(Keywords: 1,4-Thiazines, 2,3-disubstituted 5,6-dihydro-; Thiazolidines, 2,2-dialkylated; Thiomorpholines)

Bei der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und Ethylenimin auf Ketone bilden sich, wie wir in früheren Arbeiten zeigen konnten^{1,4,5}, 5,6-Dihydro-1,4-thiazine, die sich als Enamine mit Ameisensäure zu den entsprechenden Thiomorpholinen reduzieren lassen.

Wir hatten in unseren bisherigen Versuchen in erster Linie den niedermolekularen offenstrukturierten und cyclischen Ketonen unsere Aufmerksamkeit zugewandt; in der vorliegenden Arbeit untersuchen wir das Verhalten höhermolekularer, acyclischer symmetrischer Keto-

^a Neue Anschrift: FB 6 Angewandte Chemie, Gesamthochschule Duisburg, Lothar Straße, D-4100 Duisburg.

ne, wie Undecanon-6, Tridecanon-7, Pentadecanon-8 und Heptadecanon-9.

Wie bei der Umsetzung der niedermolekularen Ketone mit Schwefel und Ethylenimin bereits beschrieben^{4,5}, kommt es auch bei den höhermolekularen Ketonen nebenbei zur Bildung der entsprechenden 2,2-Dialkylthiazolidine, z. B. durch Einwirkung von Cysteamin auf die Ketone⁶. Cysteamin wiederum entsteht durch Einwirkung von als Nebenprodukt entstehendem H₂S auf das Ethylenimin.

Eine Trennung der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine von den Thiazolidinen aus gleichen Ketonen durch rektifizierende Destillation ist wegen des fast gleichen Siedepunktes praktisch nicht möglich. Sie werden nach der Hydrierung der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine mit überschüssiger Ameisensäure zu den formylierten Thiomorpholinen durch Erhitzen mit Salzsäure zu den Ketonen und Cysteaminhydrochlorid zersetzt und so abgetrennt¹. Dabei werden gleichzeitig die Formylthiomorpholine zu den freien Basen und Ameisensäure gespalten⁵. Wir haben bei der vorliegenden Untersuchung über das Verhalten der höhermolekularen Ketone sowohl die einzelnen 5,6-Dihydro-1,4-thiazine aus den α -Chlorketonen und Cysteamin-Natrium als auch die 2,2-Dialkylthiazolidine aus den Ketonen und Cysteamin in reiner Form hergestellt.

Die Thiomorpholine liegen als Stereoisomere vor^{1,7}.

Die Ketone wurden aus den entsprechenden Carbonsäuren durch Überleiten über auf Aluminiumoxid aufgebrauchten Zirkon- oder Thoriumoxid-Katalysatoren bei 380—420°C mit Ausbeuten von 70—90% in Anlehnung an⁸ hergestellt. Tab.1 faßt die von uns bearbeiteten Ketone zusammen.

Tabelle 1. *Symmetrische Ketone durch Decarboxylierung von Carbonsäure*

Keton	Ausb. % d. Th. bez. auf eingesetzte Säure	Schmp. °C bzw. Sdp. °C (Torr)
1 Undecanon-6	70	122 (17)
2 Tridecanon-7	79	31—32
3 Pentadecanon-8	85	39—40
4 Heptadecanon-9	92	51—52

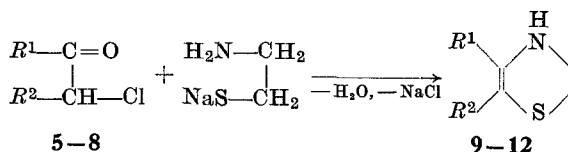
Zur Herstellung der reinen 5,6-Dihydro-1,4-thiazine wurden die Ketone in α -Stellung zur Carbonylgruppe mit Sulfurylchlorid chloriert⁹.

Die Reinigung erfolgte durch mehrfache Rektifikation, die nur unter relativ großen Verlusten möglich ist. Die gaschromatographische Reinheit* der Chlorketone betrug 90–95% (Tab. 2).

Tabelle 2. α -Chlorverbindungen der Ketone 1–4

Chlorketon	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C (Torr)	n_D^{20}
α -Chlorundecanon-6	73	112 (15)	1,4447
6 α -Chlortridecanon-7	65	98–99 (0,04)	1,4492
7 α -Chlorpentadecanon-8	61	92–93 (0,02)	1,4553
8 α -Chlorheptadecanon-9	58	103–105 (0,02)	1,4587

Die Umsetzung der α -Chlorketone mit Cysteaminatrium zu den entsprechenden 2,3-disubstituierten 5,6-Dihydro-1,4-thiazinen geschah im Prinzip so, wie in früheren Mitteilungen beschrieben wurde¹⁰ (Ergebnisse s. Tab. 3).

Tabelle 3. 2,3-disubstituierte 5,6-Dihydro-1,4-thiazine aus α -Chlorketonen und Cysteaminatrium

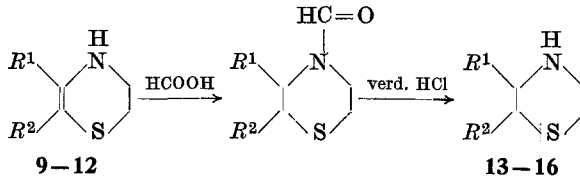
	5,6-Dihydro-1,4-thiazin R^1	R^2	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C (Torr)
9	C_5H_{11}	C_4H_9	76	93 (0,02)
10	C_6H_{13}	C_5H_{11}	67	130 (0,02)
11	C_7H_{15}	C_6H_{13}	33	138 (0,05)
12	C_8H_{17}	C_7H_{15}	55	139 (0,02)

Die so dargestellten 5,6-Dihydro-1,4-thiazine wurden als authentische Verbindungen für die gaschromatographische Identifizierung³ der durch Direktsynthese aus den Ketonen 1–4, Schwefel und Ethylenimin erhaltenen Produkte verwendet (s. späteren Abschnitt).

Die starke Autoxidationsempfindlichkeit der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Substituenten zwar ab, ist aber immer noch typisch für diese Verbindungsklasse, so daß sich das Arbeiten unter Sauerstoffausschluß empfiehlt.

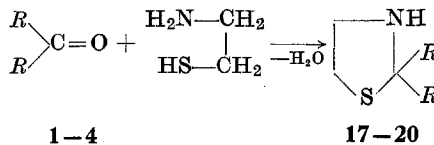
* Näheres zur gaschromatographischen Analyse s. Lit.³.

Tabelle 4. *Thiomorpholine durch Reduktion der durch Umsetzung der α -Chlorketone und Cysteaminnatrium hergestellten 5,6-Dihydro-1,4-thiazine mittels 99proz. überschüssiger Ameisensäure und nachheriger Verseifung mit verd. Salzsäure*



	Thiomorpholin R^1	R^2	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C (Torr)	n_D^{20}
13	C_5H_{11}	C_4H_9	88	87 (0,002)	1,4873
14	C_6H_{13}	C_5H_{11}	83	103 (0,004)	1,4858
15	C_7H_{15}	C_6H_{13}	79	135 (0,03)	1,4844
16	C_8H_{17}	C_7H_{15}	67	140 (0,02)	1,4834

Tabelle 5. *2,2-disubstituierte 1,3-Thiazolidine durch Umsetzung der symmetrischen Ketone 1—4 mit Cysteamin*



	Thiazolidin R	Ausb. % d. Th.	Sdp. °C (Torr)	n_D^{20}	Phenylcarbamoyl- derivat Schmp.* °C
17	C_5H_{11}	53	95 (0,08)	1,4895	131—132
18	C_6H_{13}	48	104 (0,03)	1,4882	—
19	C_8H_{15}	41	139 (0,09)	1,4868	109—111
20	C_8H_{17}	37	139 (0,02)	1,4850	101—102

* Aus Petrolether 110/140.

Die Überführung der reinen 5,6-Dihydro-1,4-thiazine **9—12** in die entsprechenden Thiomorpholine durch Reduktion mit überschüssiger Ameisensäure unter Hydrierung des Enamins und gleichzeitiger Formylierung des Thiomorpholins, das dann mit Salzsäure unter

gleichzeitiger Zersetzung der nebenbei entstehenden 2,2-disubstituierten 1,3-Thiazolidine in das Hydrochlorid des entsprechenden Thiomorpholins übergeführt wird, geschah in Anlehnung an frühere Arbeiten^{1, 5, 10}.

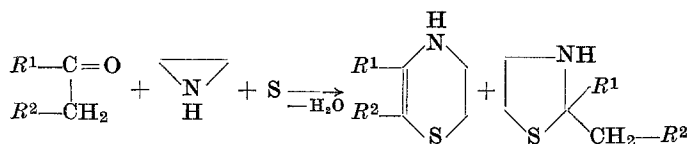
Tab. 4 faßt die so hergestellten Thiomorpholine zusammen.

Die Synthese der als Nebenprodukte bei der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und Ethylenimin auf die Ketone 1—4 entstehenden 2,2-disubstituierten 1,3-Thiazolidine wurden durch Einwirkung von Cysteamin auf die Ketone in alkoholischer Lösung bei gleichzeitiger Entfernung des Reaktionswassers durchgeführt (s. Tab. 5).

Umsetzung der Ketone 1—4 mit elementarem Schwefel und Ethylenimin (Direktsynthese von 5,6-Dihydro-1,4-thiazinen)

Auf Grund zahlreicher Versuche³ ergab sich, daß bei den gegenüber niedermolekularen Ketonen wesentlich reaktionsträgeren höhermolekularen Ketonen insbesondere ein Zusatz von Ethanolamin als Katalysator sowohl für den Umsatz als auch für das Verhältnis von Thiazin zu Thiazolidin in Molmengen Keton:Ethanolamin 1:1 besonders günstig ist.

Tabelle 6. *Reaktionsprodukte der Thiazindirektsynthese aus den Ketonen 1—4, elementarem Schwefel und Ethylenimin (Gemische aus Thiazinen und Thiazolidinen)*



Reak.-Bedingungen: 3 mol Keton, 3 mol Ethanolamin, 1400 ml Methanol (wasserfrei), 700 ml trock. Benzol, Temp. 18—20°C, Reakt.-dauer 60 h, 6 mol Ethylenimin, 3 g-Atom Schwefel

R^1	R^2	Gesamtaus- b. Thiazin + Thiazolidin % d. Th.	Gehalt an Thiazolidin %	Sdp. °C (Torr)
C_5H_{11}	C_4H_9	76	10—15	92—102 (0,03)
C_6H_{13}	C_5H_{11}	79	10—15	122—132 (0,04)
C_7H_{15}	C_6H_{13}	85	15	125—126 (0,06)
C_8H_{17}	C_7H_{15}	73	15	146—152 (0,03)

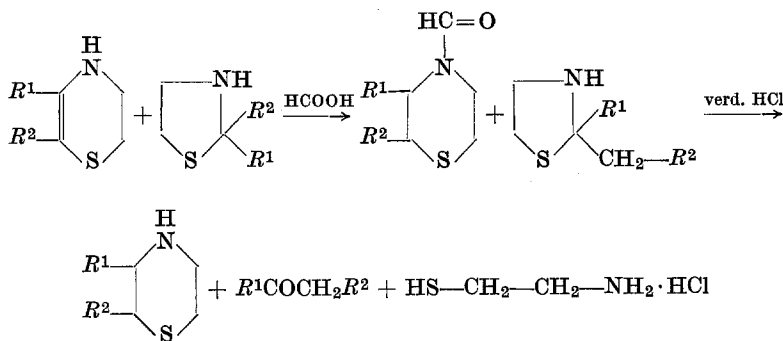
Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die rasche Bildung der für die Thiolierung notwendigen Azomethinverbindung¹¹, die besonders in methanolischer Lösung schnell abläuft.

Das Verhältnis der Thiazine zu den Thiazolidinen wurde gaschromatographisch³ bestimmt, ebenso das nicht umgesetzte Keton. Die analytische Bestimmung der beiden höhermolekularen Heterocyclen verläuft nicht sehr genau. Man kann den Gehalt an Thiazolidin auch präparativ bestimmen, und zwar dadurch, daß man das Gemisch mit Ameisensäure reduziert, wobei das Thiazin zum Thiomorpholin hydriert und das Thiazolidin zu Keton und Cysteamin gespalten wird. Aus der Tatsache, daß die Hydrierung des Thiazins zum Thiomorpholin mit etwa 90proz. Ausbeute vor sich geht, läßt sich das 1,3-Thiazolidin berechnen.

Hydrierung des Gemisches aus 5,6-Dihydro-1,4-thiazin und 2,2-Dialkyl-1,3-thiazolidin mit Ameisensäure

Die Hydrierung der Thiazine unter gleichzeitiger Formylierung des Thiomorpholins und Zerstörung des Thiazolidins wurde so vorgenommen, wie bei der Hydrierung des reinen Thiazins. Die Ergebnisse enthält Tab. 7.

Tabelle 7. *Reduktion des Gemisches der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine und der 2,2-Dialkyl-1,3-thiazolidine mit Ameisensäure*



	Thiomorpholin R^1	R^2	Ausb. % d. Th. bez. auf Keton	Sdp. °C (Torr)	n_D^{20}
13	C_5H_{11}	C_4H_9	47	97 (0,05)	1,4870
14	C_6H_{13}	C_5H_{11}	44	103—104 (0,06)	1,4858
15	C_7H_{15}	C_6H_{13}	65	132—134 (0,07)	1,4849
16	C_8H_{17}	C_7H_{15}	51	140—141 (0,08)	1,4837

Dank

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Herstellung der Ketone 1—4

Der Katalysator besteht aus mit Thoriumoxid präparierten *Raschig*-Ringen aus Ton. Hierzu werden 110 g Tonringe mit einer gesättigten Thoriumnitratlösung getränkt und anschließend bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet. Danach werden die Ringe im Reaktionsrohr bei 400 °C mit einem Luftstrom behandelt, bis keine nitrosen Gase mehr gebildet werden. Beschichtungs- und Ausheizvorgang werden wiederholt, bis der Thoriumoxidgehalt 0,25 g pro 1 g Tonringe erreicht hat. (Das Reaktionsrohr hatte die lichten Abmessungen von 600 mm Länge und 30 mm Durchmesser.)

Die Carbonsäuren werden unter gleichzeitigem Durchleiten eines N₂-Stromes mit der Geschwindigkeit von 1—2 Tropfen pro Sekunde über den auf 370—430 °C erhitzten Kontakt geleitet. Mit Ausnahme von **1** kristallisieren die Ketone in der gekühlten Vorlage aus.

Zur Entfernung nicht umgesetzter Säure werden die Rohprodukte in Petrolether (60/80) gelöst und solange mit etwa 3*N*-NaOH versetzt, bis mit Phenolphthalein eine deutliche Rotfärbung eintritt. Dann löst man die Seifen in Wasser, trennt die organische Phase ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Natriumcarbonat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert (Ergebnisse s. Tab. 8).

Tabelle 8. *Ergebnisse der Ketonisierung von Carbonsäuren zu den Ketonen 1—4*

Carbonsäure	Einsatzmenge (g)	Umsatz %d. Th.	Verbdg. Nr.	Ausb an Keton g	%d. Th.
<i>n</i> -Hexansäure	2771	85	1	1420	82
<i>n</i> -Heptansäure	2856	82	2	1720	96
<i>n</i> -Octansäure	2650	93	3	1750	91
<i>n</i> -Nonansäure	2707	93	4	2000	99

Chlorierung der Ketone zu den α -Chlorketonen (5—8 aus 1—4)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mol Keton wird zusammen mit 250 ml CCl₄ im Kolben mit Rührer, Intensivrückflußkühler, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter mit Druckausgleich auf 50 °C erhitzt. Unter kräftigem Rühren tropft man 148 g (1,1 mol) Sulfurylchlorid unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff zu. Nach Anspringen der Reaktion regelt man die Tropfgeschwindigkeit so, daß die Reaktionstemperatur von 50 °C erhalten bleibt. Nach etwa 3 h Reaktionsdauer treibt man restlichen Chlorwasserstoff mit einem N₂-Strom bei siedendem Wasserbad aus, dampft das Lösungsmittel

ab und rektifiziert über eine 50-cm-*Vigreux*-Kolonne im Vakuum. Elementaranalyse (C, H, Cl) und Bestimmung der Molmasse (aus Benzol) war in Einklang mit den Summenformeln für die α -Chlorketone **5—8**.

*2,3-Disubstituierte 5,6-Dihydro-1,4-Thiazine durch Umsetzung der α -Chlorketone **5—8** mit Cysteaminnatrium¹²*

Allgemeine Vorschrift:

Molare Mengen an Cysteaminnatrium werden in methanolischer Lösung unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur tropfenweise mit α -Chlorketon umgesetzt. Man läßt 3—4 h nachreagieren und dampft das Reaktionsgemisch ein. Der Rückstand wird in Petrolether (60/80) aufgenommen, mit Wasser nachgewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels rektifiziert man im Feinvakuum. Ausbeuten und physikalische Daten s. Tab. 3. Es wurden Phenylcarbamoylderivate der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine **9—12** hergestellt: Sowohl die Molmassen als auch die Elementaranalysen (C, H, N, S) bestätigten **9—12**.

*Thiomorpholine **13—16** durch Hydrierung der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine **9—12** aus der Umsetzung von **5—8** und Cysteaminnatrium mit Ameisensäure*

Allgemeine Vorschrift:

1 mol 5,6-Dihydro-1,4-thiazin wird auf 135—140 °C erhitzt und unter Einleiten von N_2 und kräftigem Rühren tropfenweise mit 138 g (3 mol) 99proz. Ameisensäure versetzt. Es setzt lebhaftes CO_2 -Entwicklung ein. Die N_2 -Zufuhr wird abgestellt und die Zugabegeschwindigkeit der Ameisensäure so reguliert, daß ein gleichmäßiger CO_2 -Strom bei 140—150 °C resultiert. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die restliche Ameisensäure zugegeben und noch weitere 20 h bei leichtem Rückfluß (110 °C) nachreagieren lassen. Danach fügt man 250 ml konz. HCl in 750 ml H_2O zu und rührt noch weitere 35—40 h unter Rückfluß. Man neutralisiert mit 4N-NaOH bei 0—5 °C, fügt sublim. festes Ätznatron zu, extrahiert mit 500 ml Petrolether (60/80) und trocknet über Na_2SO_4 . Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels fraktioniert man bei möglichst hohem Vakuum. Ausb., Sdp. und Brechungsindex s. Tab. 4; Bestimmung der Molmassen (aus Benzol) und die Elementaranalysen (C, H, N, S) waren im Einklang mit den Summenformeln von **13—16**.

*2,2-Dialkylierte Thiazolidine-1,3 (**17—20**)*

Die Darstellung erfolgt nach einer Vorschrift von *Bestian*¹³, indem die Ketone **1—4** mit Cysteamin umgesetzt werden. Ausb., Sdp., Brechungsindex und Schmp. der Phenylcarbamoylderivate s. Tab. 5; Molmassen (aus Benzol) und Elementaranalysen (C, H, N, S) für **17—19** und Elementaranalyse (C, H, N, S) für das Phenylcarbamoylderivat von **20** wurden als zusätzliche Bestätigung der Strukturen **17—20** herangezogen.

*Direktsynthese von 5,6-Dihydro-1,4-thiazinen (**9—12**) im Gemisch mit 2,2-dialkylierten Thiazolidinen-1,3 (**17—20**)*

Beispiel: Umsetzung von **3** mit Ethylenimin und elementarem Schwefel in Gegenwart verschiedener basischer Zusätze*.

* Für weitere Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln, Temperatur, Reaktionsdauer, Zwischenisolierung des aus **3** und Ethanolamin erhaltenen Ketimins u. a. siehe³.

22,6 g (0,1 mol) **3** werden in 400 ml wasserfreiem Methanol gelöst und mit 9,1 g (0,21 mol) frisch dest. Ethylenimin, 3,2 g (0,1 g-Atom) Schwefel in Gegenwart der jeweiligen basischen Verbindung bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktion kühlt man auf -70°C ab, saugt von nicht umgesetztem **3** ab, nimmt das Filtrat in Petrolether auf, wäscht es mit Wasser und befreit die getrocknete (Na_2SO_4) organische Phase vom Lösungsmittel. Der als öliges Rohprodukt verbleibende Rückstand wird gaschromatographisch³ analysiert (s. Tab. 9).

Tabelle 9. Umsetzung von **3** mit Schwefel und Ethylenimin in Gegenwart basischer Verbindungen

Ansatz: 22,6 g (0,1 mol) **3**, 9,1 g (0,21 mol) Ethylenimin, 3,2 g (0,1 g-Atom) Schwefel, 400 ml Methanol, $18-20^{\circ}\text{C}$

Basische Verbindung	g (mmol)	Reak.-Zeit (h)	nicht umges. 3 (g)	Umsatz an 3 (% d. Th.)	Rohausb. ^a g
Tri- <i>n</i> -butylamin	18,5 (100)	200	6,4	72	21,5
Tri- <i>n</i> -butylamin	3,7 (20)	200	6,4	71	24,5
Piperidin	1,7 (20)	200	4,8	79	25,4
<i>n</i> -Butylamin	0,7 (10)	300	4,3	81	23,4
Ethanolamin	6,1 (100)	42	2,3	90	25,1

^a Rohausbeute an Gemisch aus **11** und **19**.

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 1—4 mit elementarem Schwefel und Ethylenimin in Gegenwart von Ethanolamin

2 mol Keton (1—4) werden in 1,4 l Methanol und 0,6 l Benzol gelöst. Zu der Lösung gibt man 122 g (2 mol) reines Ethanolamin und 86 g (2 mol) frisch dest. Ethylenimin sowie 64 g (2 g-Atom) Schwefel und rührt unter Einleiten eines schwachen N_2 -Stromes 60—65 h bei $18-20^{\circ}\text{C}$. Anschließend versetzt man das orange-gelbe Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und engt im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbad möglichst weit ein. Zum öligen Rückstand fügt man unter Rühren 1 l Petrolether (60/80), wobei sich ein rotbraunes Öl abscheidet. Dieses wird abgetrennt und die petroletherische Lösung zweimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Zur Isolierung des betreffenden 5,6-Dihydro-1,4-thiazins fraktioniert man bei möglichst gutem Vakuum.

Für die Hydrierung der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine zu den betreffenden Thiomorpholinen wird das Rohprodukt, wie beschrieben, mit Ameisensäure umgesetzt.

2-Butyl-3-pentyl-5,6-dihydro-1,4-thiazin (9)

Nach der allgemeinen Vorschrift erhält man aus 341 g (2 mol) **1** 453 g (99%) orangefarbenes, luftempfindliches öliges Rohprodukt, das bei der Rektifikation (0,03 Torr) 344 g (76% d. Th.) **9** liefert, das laut gaschromatographischer³

Analyse 10—15% 2,2-Dipentyl-1,3-thiazolidin (**17**) enthält. Phenylcarbamoylderivat von **9**: Schmp. 128—131 °C (Petrolether 110/140).

$C_{20}H_{30}N_2OS$ (346,5). Ber. C 69,32, H 8,73, N 8,08, S 9,25.
Gef. C 68,53, H 8,77, N 8,11, S 9,35.
359,3 (Aceton).

2-Pentyl-3-hexyl-5,6-dihydro-1,4-thiazin (10)

Aus 397 g **2** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 499 g (97% d. Th.) Rohprodukt, das noch 10—15% 2,2-Dihexyl-1,3-thiazolidin (**18**) enthält. Phenylcarbamoylderivat von **10**: Farbl. Nadeln vom Schmp. 123—124 °C (Petrolether 110/140).

$C_{22}H_{34}N_2OS$ (374,6). Ber. C 70,54, H 9,15, N 7,49, S 8,56.
Gef. C 71,30, H 9,19, N 7,53, S 8,65.
376,7 (Aceton).

2-Hexyl-3-heptyl-5,6-Dihydro-1,4-thiazin (11)

452 g (2 mol) **3** liefern nach der allgemeinen Vorschrift 560 g (95% d. Th.) Rohprodukt, das 25% **19** enthält. Das Phenylcarbamoylderivat von **11** schmilzt bei 119 °C.

$C_{24}H_{38}N_2OS$ (402,6). Ber. C 71,59, H 9,51, N 6,96, S 7,96.
Gef. C 71,63, H 9,78, N 7,15, S 7,82.
Molmasse 403,5 (Benzol).

2-Heptyl-3-octyl-5,6-dihydro-1,4-thiazin (12)

Aus 509 g (2 mol) **4** erhält man nach der allgemeinen Vorschrift 667 g (97% d. Th.) Produkt, das neben **12** 15% 2,2-Dioctyl-1,3-thiazolidin (**20**) enthält. Phenylcarbamoylderivat von **12**: Farbl. Nadeln vom Schmp. 113—115 °C (Petrolether 110/140).

$C_{26}H_{42}N_2OS$ (430,7). Ber. C 72,51, H 9,83, N 6,50, S 7,45.
Gef. C 72,57, H 9,96, N 6,62, S 7,41.
432,9 (Aceton).

*Hydrierung der 5,6-Dihydro-1,4-thiazine **9—12** aus der Direktsynthese (Thiomorpholine **13—16**)*

Die Hydrierung des Reaktionsgemisches der Direktsynthese erfolgt nach der allg. Vorschrift mit Ameisensäure (s. Tab. 4). Molmassen (aus Benzol) und Elementaranalysen (C, H, N, S) waren im Einklang mit Strukturen **13—16**.

Literatur

3. Mitt.: F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns, D. Neuray und K. H. Lim, Mh. Chem. **102**, 321 (1971).
91. Mitt.: F. Asinger, A. Saus und M. Bähr-Wirtz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- Teil der Dissertation J. Stalschus, Techn. Hochschule Aachen, 1974.
- F. Asinger, H. Offermanns, W. Pärschel, K. H. Lim und D. Neuray, Mh. Chem. **99**, 2090 (1968).

- ⁵ *F. Asinger, H. Offermanns, K. H. Lim und D. Neuray*, Mh. Chem. **101**, 1281 (1970).
- ⁶ *F. Asinger, H. Offermanns und D. Neuray*, Ann. Chem. **739**, 32 (1970).
- ⁷ *J. Hartig*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1972.
- ⁸ Franz. Pat. 2038732 vom 8. Januar 1971 (Erf. *V. J. Yakerson, A. M. Rubinstein und L. A. Gorskaya*); Chem. Abstr. **75**, 98171/c (1971).
- ⁹ *E. R. Buchman und H. Sargent*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 401 (1945).
- ¹⁰ *F. Asinger, F. J. Schmitz und J. Reichel*, Ann. Chem. **652**, 50 (1962); *F. Asinger, H. Offermanns, D. Neuray und P. Müller*, Mh. Chem. **101**, 1295 (1970).
- ¹¹ *F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus*, Mh. Chem. **96**, 1278 (1965).
- ¹² Zur Herstellung von Cysteamin-natrium in methanolischer Lösung und die Umsetzung mit α -Halogenketonen, vgl. Lit.¹⁰; siehe auch *H. Bestian*, Ann. Chem. **566**, 220, 240 (1950).
- ¹³ Vgl. hierzu Lit.^{1,5,10}.