

Zur Umsetzung von Cyclohexyl- und Hexahydrobenzyl-bromid mit Thioharnstoff

Von

Georg Richard Schultze*, Jürgen Schellhorn und Friedrich Boberg

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Februar 1965)

Die Gewinnung von Cyclohexyl- und Hexahydrobenzyl-mercaptan nach der Isothiuroniummethode wird untersucht. Die gaschromatographische Analysentechnik hat hierbei wesentliche Dienste geleistet.

The preparation of cyclohexyl and hexahydrobenzyl mercaptans by means of the isothiuronium method has been investigated. Gas chromatographic analysis played an essential role.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über pyrophore Eisen—Schwefel-Verbindungen¹ haben uns Cyclohexylmercaptan und Hexahydrobenzyl-mercaptan interessiert. Zum Cyclohexylmercaptan sind verschiedene Wege bekannt², neuerdings auch über die Sulfenchlorierung des Cyclohexans nach *E. Müller*³. Zur präparativen Gewinnung des Cyclohexylmercaptans schien uns nach Literaturangaben⁴ die Isothiuronium-

* Frau Prof. Dr. *E. Cremer* zum Geburtstag gewidmet.

¹ *G. R. Schultze, J. Schellhorn und F. Boberg*, Arbeitsschutz **1964**, Nr. 7, S. 194.

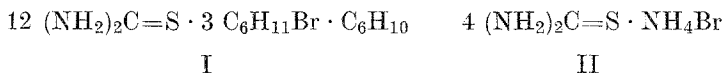
² *P. Sabatier und A. Mailhe*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **150**, 1217 (1910); *W. Borsche und W. Lange*, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 392 (1906); **38**, 2766 (1905) (u. zw. S. 2768); *J. Loevenich, H. Utsch, P. Moldrickx und E. Schaefer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 3084 (1929) (u. zw. S. 3086); *G. Mailhe und M. Murat*, Bull. soc. chim. France [4] **7**, 288 (1910).

³ *E. Müller und E. W. Schmidt*, Chem. Ber. **96**, 3050 (1963); **97**, 2614 (1964).

⁴ *Z. J. Vejdělek, V. Trčka, H. Chybová und L. Tůma*, Chem. Listy **47**, 49 (1953) [Chem. Abstr. **49**, 336 (1955)].

methode⁵ geeignet. Nach *Vejdšek*⁴ ist Cyclohexyl-isothiuroniumbromid vom Schmp. 200—202° aus Cyclohexylbromid und Thioharnstoff in Äthanol in 93% Ausbeute zugänglich; den gleichen Schmp. geben *Yuoh-Fong Chi* und *Ting-I Chu*⁶ an, die Cyclohexanol und Thioharnstoff in wäßr. HBr kochen. Nach älteren Angaben amerikanischer Autoren⁷ entsteht dagegen beim Kochen von Cyclohexylbromid und Thioharnstoff in Äthanol ein Gemisch aus Äthyl- und Cyclohexyl-isothiuroniumbromid.

Alle diese Angaben können wir nicht bestätigen. Wir haben beim Kochen von Cyclohexylbromid mit Thioharnstoff in Äthanol die Einschlußverbindung I mit unscharfem Zersp. um 150° erhalten, die besser direkt aus Thioharnstoff, Cyclohexylbromid und Cyclohexen in Äthanol zugänglich ist.



Wir formulieren die Einschlußverbindung I nach Elementaranalyse, Schmelzverhalten, Zersetzung mit Wasser und Behandlung mit Alkalilauge. Mit Wasser fallen Cyclohexylbromid, Cyclohexen und Thioharnstoff an, bei Behandlung mit Alkali tritt kein Mercaptangeruch auf. Das molare Verhältnis von Thioharnstoff zu den Cyclohexanderivaten steht mit Untersuchungen von *Schlenk*⁸ in Übereinstimmung, wonach Thioharnstoff mit Cyclohexan, Cyclohexen oder Cyclohexanol Einschlußverbindungen im molaren Verhältnis 3:1 bildet.

Unsere Versuche, Cyclohexyl-isothiuroniumbromid ohne Lösungsmittel darzustellen, sind erfolglos verlaufen. Erhitzen von Cyclohexylbromid und Thioharnstoff führt zu dem Addukt II aus Thioharnstoff und Ammoniumbromid, das einfacher direkt aus den Komponenten in Alkohol zugänglich ist.

Als weiteres Verfahren für die Darstellung von Cyclohexylmercaptan wird Kochen von Cyclohexanol und Thioharnstoff in wäßr. HBr und Behandlung der Reaktionsmischung mit Lauge angegeben^{6, 7, 9}; diese Angaben können wir bestätigen. Das in mäßiger Ausbeute anfallende Rohcyclohexylmercaptan ist aber stark durch Cyclohexylbromid und Cyclohexanol verunreinigt, die wegen dicht beieinander liegender Siedepunkte destillativ nicht ohne weiteres zu entfernen sind. Die verlustreiche Reinigung gelingt über Dicyclohexyldisulfid und anschließende Spaltung mit

⁵ Siehe dazu *A. Schöberl* und *A. Wagner* in *Houben—Weyl—Müller*, Meth. organ. Chem., 4. Aufl., **9**, S. 14, Stuttgart 1955.

⁶ *Yuoh-Fong Chi* und *Ting-I Chu*, K'ö Hsüeh T'ung Pao **1957**, 86 [Chem. Abstr. **53**, 9091 (1959)].

⁷ *J. M. Sprague* und *T. B. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1837 (1937).

⁸ *W. Schlenk jr.*, Ann. Chem. **573**, 142 (1951).

⁹ *R. L. Frank* und *P. V. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2103 (1946).

Natrium in fl. Ammoniak. Das zeigen die Gaschromatogramme in Abb. 1. Auf gleichem Wege ist Hexahydrobenzylmercaptan in sehr viel besserer Ausbeute zugänglich. Aus der bromwasserstoffsäuren Reaktionslösung von Hexahydrobenzylalkohol und Thioharnstoff konnte die reine Isothiuroniumverbindung isoliert werden.

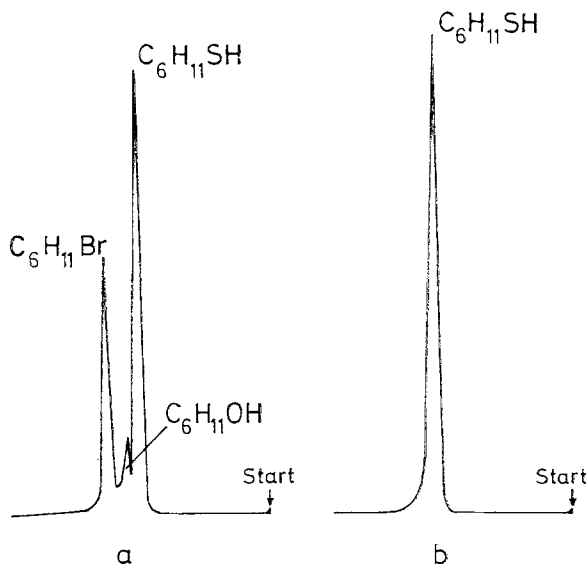


Abb. 1. Gaschromatogramme von
 a) Rohcyclohexylmercaptan,
 b) über das Disulfid gereinigtem Cyclohexylmercaptan.
 Nähere Angaben im Versuchsteil S. 782

Der benutzte Gaschromatograph ist dem Lehrstuhl für Erdölchemie für andere Forschungsvorhaben vom Ministerium für wissenschaftliche Forschung zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier gedankt sei.

Experimenteller Teil

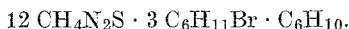
Die Temperaturangaben sind nicht korrigiert.

Thioharnstoffeinschlußverbindung I mit Cyclohexylbromid und Cyclohexen.

a) Zur heißen Lösung von 42 g Thioharnstoff in 300 ml Äthanol gibt man 90 g Cyclohexylbromid und kocht 10 Stdn. unter Rückfluß. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab und wäscht mit wenig Äther; Ausb. 31,8 g I.

b) 24,5 g Cyclohexylbromid und 4,1 g Cyclohexen werden mit 45 g Thioharnstoff in 250 ml Äthanol 30 Min. am Rückflußkühler gekocht. Man läßt über Nacht stehen, saugt scharf ab, verrührt im Becherglas mit 50 ml eisgekühltem Äthanol, saugt wieder ab und behandelt in gleicher Weise

mit 100 ml absol. Äther; Ausb. 42,5 g I; farblose Nadeln, die nach Cyclohexylbromid riechen.



Ber. C 29,09, H 6,17, N 22,73, Br 16,13, S 25,88.

Gef. C 29,04, H 6,03, N 23,18, Br 16,17, S 25,82.

Schmelzverhalten: Zers. um 150°, unter dem Schmelzpunktmikroskop Gasbläschen. Läßt man nach Beginn der Zers. wieder erstarren, so wird bei erneutem Erwärmen ein höherer Zersp. gefunden, bis schließlich nach mehrmaliger Wiederholung der Operation der Schmp. des Thioharnstoffs erreicht wird.

Zersetzung: 20 g Addukt werden in 350 ml Wasser im Schütteltrichter gelöst. Man trennt die organische Phase (6,6 g) ab, trocknet mit 0,5 g Na₂SO₄, gießt durch ein Faltenfilter und analysiert. Beim Einengen der wäßr. Phase kristallisiert Thioharnstoff. Die organische Phase zeigt ein identisches Gaschromatogramm mit einer wie folgt erhaltenen Probe: 7,7 g einer Mischung aus 24,5 g Bromcyclohexan und 4,1 g Cyclohexen (entsprechend der in 20 g Thioharnstoffaddukt eingeschlossenen Menge) werden mit einer Lösung von 12,3 g Thioharnstoff in 350 ml Wasser geschüttelt. Man arbeitet wie beschrieben auf. — Umsetzung einer Mischung aus 16,3 g Bromcyclohexan und 12,3 g Cyclohexen mit 45 g Thioharnstoff in 250 ml Äthanol liefert bei analoger Zersetzung des Addukts eine organische Phase mit mehr Cyclohexen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen sind von Herrn Dr. *Kühnle* mit dem Perkin-Elmer-Gerät F 6 durchgeführt worden: 2-m-Säule mit 20% Siliconöl DC 710 auf Kieselgur 0,2—0,3 mm, 150° Säulentemp., Argon als Trägergas, Flammenionisations-Detektor, Probenmenge 5 µl. Vergleich der Flächen hat Abweichungen um höchstens 3% ergeben, die auch bei Chromatogrammen mit ein und derselben Mischung aufgetreten sind. Bei Einspritzen kleinerer Probenmengen ist es wegen der großen Flüchtigkeit schwierig, den Cyclohexenpeak reproduzierbar zu erhalten.

Addukt aus Thioharnstoff und Ammoniumbromid (II)

a) *aus Bromcyclohexan:* Thioharnstoff und Bromcyclohexan werden im molaren Verhältnis 4:1 im Ölbad erhitzt, bis bei etwa 150° Reaktion einsetzt. Die Reaktionsmischung backt zu einem festen Kuchen zusammen, der aus Alkohol unkristallisiert wird,

b) *aus Ammoniumbromid:* 12 g Thioharnstoff und 4 g NH₄Br werden in 170 ml Methanol 10 Min. gekocht. Nach 6 Stdn. beginnt das Reaktionsprodukt sehr langsam auszukristallisieren; feine, watteartig verwachsene Nadeln vom Schmp. 176°.

4 CH₄N₂S · NH₄Br. Ber. C 11,94, N 31,33, Br 19,86, S 31,86, NH₄ 4,48.

Gef. C 11,87, N 30,91, Br 19,61, S 32,79, NH₄ 4,51.

Cyclohexylmercaptan

30,4 g Thioharnstoff und 300 g Cyclohexanol werden in 108 g wäßr. 48proz. HBr 50 Stdn. auf 120° erhitzt. Man zieht im Vak., unter N₂, flüchtige Komponenten ab, gibt dann 30 g NaOH als konz. Natronlauge zu und erhitzt ½ Stde. auf dem sied. Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird mit konz. HCl angesäuert, mit Äther extrahiert, der Extrakt mit Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Man trennt bis zum Sdp._s 57° ab; der bis 65°/8 Torr folgende Nachlauf besteht zur Hauptmenge aus Cyclohexanol. Fraktion 1

liefert bei erneuter Destillation 20 g Rohcyclohexylmercaptan vom Sdp.₈ 47°; Gaschromatogramm 1 a (Abb. 1); Lit.⁶ Sdp. 157—160°, Lit.² (Borsche) Sdp. 158—160°. Angaben zur Gaschromatographie, Abb. 1: Perkin-Elmer Mod. 116 mit Wärmeleitfähigkeitszelle, 4-m-Säule mit 12,5% Dinonylphthalat auf Sterchamol, Wasserstoff als Trägergas, Säulentemp. 135°, Probemenge 15 µl.

Dicyclohexyldisulfid

Die Mischung aus 15,7 g Rohcyclohexylmercaptan in 20 ml Äthanol und der äthanol. Lösung von 34,2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bleibt über Nacht stehen. Man zieht vom hellgrünen Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vak. ab, wobei auf die Siedekapillare verzichtet wird (Verstopfung!). Der Rückstand wird mit Wasser durchgeschüttelt, dann in n-Heptan aufgenommen und destilliert. Ausb. 9,8 g (67%) Dicyclohexyldisulfid als farbloses Öl vom Sdp.₂₀ 193°, n_{D}^{20} 1,5468; Lit.¹⁰ Sdp.₇₆₀ 288°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (230,4). Ber. S 27,83. Gef. S 27,81.

Spaltung des Disulfids

Im Kältebad aus CO_2 /Aceton gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß zur Lösung von 1,4 g Na in 75 ml flüss. NH_3 8 g Dicyclohexyldisulfid in 30 ml absol. Äther; dabei wird langsam in die Mischung NH_3 eingeleitet. Nachdem die blaue Lösung farblos geworden ist, gibt man so lange Natriumstückchen zu, bis die Mischung gerade wieder blau bleibt. Man entfernt die Kühlmischung, läßt NH_3 und Äther langsam abdunsten und gibt zum Rückstand vorsichtig etwas Alkohol. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser aufgenommen, die wäßr. Lösung mit Äther extrahiert, dann angesäuert und wieder ausgeäthert; man destilliert nach üblicher Behandlung über eine Kolonne mit 20 Böden im Vak., Ausb. 0,5 g, die nur noch den Cyclohexylmercaptanpeak zeigen (Abb. 1 b, S. 780).

Hexahydrobenzyl-mercaptan

Cyclohexancarbonsäure wird mit LiAlH_4 in 66% Ausb. zum Hexahydrobenzyl-alkohol reduziert; Sdp.₁₆ 87°, Lit.¹¹: Ausb. 56% d. Th., Sdp.₇₄₈ 181—182°.

40 g Hexahydrobenzyl-alkohol werden mit 26,7 g Thioharnstoff und 180 g 48proz. HBr 50 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen kristallisiert beim Anreiben die Isothiuroniumverbindung. Man gibt zur Reaktionsmischung 42 g NaOH in 400 ml Wasser, erwärmt 2 Stdn. auf dem Wasserbad und säuert nach dem Abkühlen an. Die Phasen werden getrennt, die wäßr. Schicht wird 5mal mit 150 ml Äther extrahiert. Nach Destillation der vereinigten organischen Phasen über eine 20 cm lange Widmer-Spirale fallen 8,3 g Rohmercaptan vom Sdp.₁₆ 57—59° an.

Hexahydrobenzyl-isothiuroniumbromid: Feine Nadeln vom Schmp. 153°, die aus Äthanol sehr langsam kristallisieren.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_2\text{SBr}$ (253,2). Ber. C 37,94, H 6,77, N 11,06, S 12,60.
Gef. C 37,88, H 6,73, N 11,30, S 12,59.

¹⁰ G. Mailhe und M. Murat, Lit.¹, u. zw. S. 290.

¹¹ P. A. S. Smith und D. R. Baer, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6136 (1952).

Dihexahydrobenzyldisulfid

6,1 g Rohmercaptan werden mit 12,0 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt, wie es beim Dicyclohexyldisulfid beschrieben ist; Ausb. 4,8 g vom Sdp.₂₄ 190° , n_{D}^{20} 1,5319.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (258,5). Ber. C 65,05, H 10,14, S 24,81.

Gef. C 65,21, H 10,04, S 24,74.

Spaltung des Disulfids

3,3 g Disulfid werden in 10 ml Äther mit einer Lösung von 0,5 g Na in 25 ml NH_3 gespalten, wie beim Cyclohexylmercaptan angegeben. Ausb. 2,1 g Hexahydrobenzylmercaptan vom Sdp.₆₅ 40° ; n_{D}^{20} 1,3698.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{S}$ (130,2). Ber. S 24,62. Gef. S 24,65.