

Synthese und Strukturaufklärung von 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocanen

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 53. Mitt.¹; Einwirkung von Schwefel und Aminen auf Acetophenon, 7. Mitt.)

Von

F. Asinger, H. W. Becker², W. Schäfer und A. Saus

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Dezember 1965)

Durch die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und primären Aminen (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl- und n-Butylamin) auf Acetophenon bei Raumtemp. entstehen die bisher unbekannten 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiothane. Die Struktur dieser neuen Verbindungsklasse wird durch Abbaureaktionen und *NMR*-Untersuchungen bewiesen.

Dieselben Verbindungen erhält man in besseren Ausbeuten bei der Reaktion der entsprechenden Acetophenonimine mit Schwefel in Gegenwart freien Amins. Einige bisher unbekannte Acetophenonimine wurden synthetisiert.

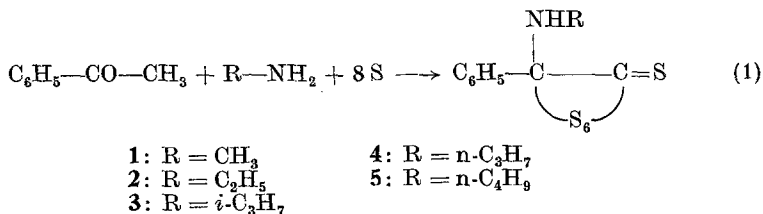
7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1.2.3.4.5.6-hexathiothanes — so far unknown compounds — are formed by the reaction of excess elementary sulfur and primary amines (methyl-, ethyl-, n-propyl-, i-propyl- and n-butylamine) with acetophenone at room temperature. The structure of this new class of compounds is proved by degradation reactions and *NMR*-spectrum.

The same compounds can be produced in better yields by the reaction of the corresponding acetophenone imines with sulfur in the presence of free amines. Some formerly unknown acetophenone-imines were synthesized.

¹ 52. Mitt.: F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns und H. D. Hahn, Ann. Chem., im Druck.

² Teil der Dissertation von H. W. Becker, Techn. Hochschule Aachen, 1965.

Wie wir kürzlich berichteten³, reagiert Acetophenon mit Schwefel und n-Butylamin (im mol. Verh. 1:1:2) bei Raumtemperatur in 26proz. Ausbeute zu Acetophenon-n-butylimin. Erhöht man die Schwefelmenge auf 8 g-Atom je Mol Acetophenon, entstehen nach 80 Stdn. Reaktionsdauer unter sonst gleichen Bedingungen 20% einer intensiv gelben, kristallinen, stabilen Verbindung $C_{12}H_{15}NS_7$ ⁴, der, wie im folgenden ausgeführt wird, die Struktur des 7-n-Butylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocans (5) zuzuordnen ist; Vertreter dieser Verbindungsklasse⁵ sind bisher unbekannt. Eine Verbindung der Summenformel $C_7H_{14}S_7N$ hatte bereits *Wegerhoff*⁶ bei der Umsetzung von 1,1-Diäthylacetone mit Schwefel und Ammoniak gefunden; hierbei handelt es sich wahrscheinlich um denselben Verbindungstyp.



In analoger Weise erhält man beim Einsatz anderer primärer Amine die entsprechenden 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocane. (Tab. 1, Ausbeuten s. unter: Verfahren a.)

Tabelle 1. 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocane aus 1 Mol Acetophenon, 8 g-Atom Schwefel und 2 Mol prim. Amin in 400 ml Methanol bei Raumtemp. in 80 Stdn. (Verfahren a), oder aus 0,1 Mol. Acetophenonimin, 0,8 g-Atom Schwefel und 0,1 Mol. prim. Amin in 100 ml Methanol bei Raumtemp. in 40 Stdn. (Verfahren b)

Nr.	Schmp., °C	Ausb., % d. Th.	
		Verfahren a	Verfahren b
1	145—146	22	33
2	139	18	27
3	140	10	10
4	139	11	42
5	109—110	20	64

³ F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. **95**, 24 (1964).

⁴ A. Saus, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1964.

⁵ Vgl. auch F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem, Angew. Chem. **75**, 1050 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 19 (1964). F. Asinger, W. Schäfer und H. W. Becker, Angew. Chem. **77**, 41 (1965); (Internat. Edit. **4**, 71).

⁶ A. Wegerhoff, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Aachen, 1962.

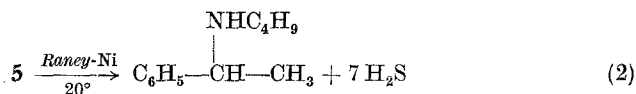
In anderem Zusammenhang hatten wir bereits früher^{5, 7, 8} darauf hingewiesen, daß ähnliche Reaktionen über die intermediäre Bildung von Acetophenonimin verlaufen. Geht man von Acetophenonimin aus statt von Acetophenon, so beobachtet man bei der Reaktion mit Schwefel und freiem, für die Ketiminbildung verwendetem Amin demgemäß erheblich bessere Ausbeuten an 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathioecanen (vgl. Tab. 1, Verfahren b).

Die eingesetzten Acetophenonimine lassen sich durch säurekatalysierte Reaktion aus Acetophenon und primären Aminen bei Gegenwart oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln in guten Ausbeuten herstellen. Unter den bereits an anderer Stelle⁸ ausführlich behandelten Optimalbedingungen für die Synthese von Acetophenon-n-butylimin erhielten wir die in Tab. 2 angegebenen Acetophenonimine.

Tabelle 2. Acetophenonimine $C_6H_5-C(CH_3)=N-R$ aus 1 Mol Acetophenon und 2 Mol prim. Amin in Gegenwart von Eisessig (25 mMol) bei Raumtemp.; Reaktionsdauer 65 Stdn.

Nr.	R	Sdp., ° C/Torr	Ausb., % d. Th.
6	CH ₃ -	57—58/0,65	60
7	C ₂ H ₅ -	44/0,13	66
8	i-C ₃ H ₇ -	52/0,25	30
9	n-C ₃ H ₇ -	69/0,25	64
10	n-C ₄ H ₉ -	81—83/0,3	68

Zur Strukturaufklärung der neuen Verbindungsklasse wurde **5** zunächst mit *Raney*-Ni bei Raumtemperatur desulfierend hydriert; es entstand mit 73proz. Ausbeute 1-n-Butylamino-phenyläthan, dessen Brechungsindex und UR-Spektrum mit einem authentischen Präparat⁷ übereinstimmten. Das Umsetzungsprodukt des Amins mit Phenylisocyanat schmolz bei 108—109° und gab mit einem authentischen Präparat vom Schmp. 109° keine Depression.



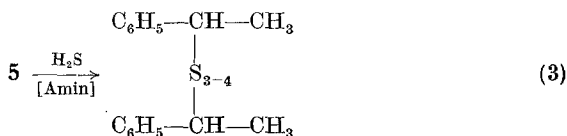
Damit war die Lage des Stickstoffatoms in **5** eindeutig bewiesen.

Behandelt man **5** bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Amins mit Schwefelwasserstoff, entstehen in guten Ausbeuten Bis-[phenyläthyl-(1)]-polysulfide (Tri- und Tetrasulfide).

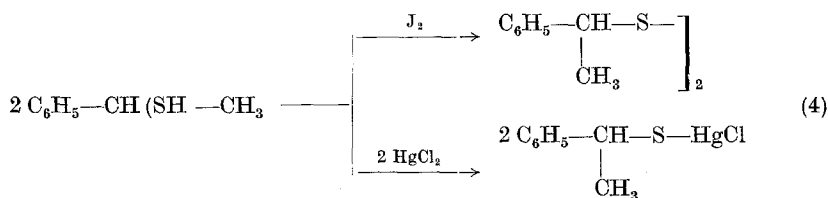
Damit ist gezeigt, daß eine stabile C—S-Verknüpfung an der 7-Stellung von **5** vorliegt, die vom Amin nicht angegriffen wird.

⁷ F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. **94**, 1029 (1963).

⁸ F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus, Mh. Chem. **96**, 1278 (1965).



Die Identifizierung der Polysulfide erfolgte durch IR- und UV-Analyse sowie durch Reduktion mit Lithiumalanat zum 1-Mercaptophenyläthan^{7, 9}. Letzteres läßt sich mit alkoholischer Jodlösung in 80proz. Ausbeute zum Bis-[phenyläthyl-(1)]-disulfid¹⁰ (Schmp. 57°) oxydieren und liefert bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid ein Addukt¹¹ vom Schmp. 73°.



Für die weitere Sicherstellung der diskutierten Struktur wurde 7-Methylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocan (1) kernresonanzspektroskopisch untersucht* (Abb. 1).

Das *NMR*-Spektrum weist nur drei Protonensignale auf, bei $\delta = -0,1$ ppm das Signal des monosubstituierten Phenylkerns, bei $\delta = 1,1$ ppm das Signal der sekundären Aminogruppe und bei $\delta = 4,5$ ppm das zum Dublett aufgespaltene Signal der Methylprotonen, woraus deren direkte Nachbarschaft zum Wasserstoffatom der sekundären Aminogruppe hervorgeht. Weitere Protonensignale, z. B. die einer isolierten CH-Gruppierung, fehlen.

Auf Grund dieser Ergebnisse ist sichergestellt, daß das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Acetophenons nach erfolgter Umsetzung sowohl eine C—S- als auch eine C—N-Bindung trägt. Die *NMR*-Messungen an **1** zeigen, daß die CH₃-Gruppe des Acetophenons vollständig verschwunden ist; auch Methin- oder Methylengruppierungen fehlen gänzlich. Damit erscheint die in Gl. (1) formulierte Struktur eines 7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocans hinreichend gesichert; sie steht auch im Einklang mit folgenden präparativen Befunden.

* Für die Aufnahme und Auswertung der *NMR*-Spektren danken wir den Herren Dr. P.-J. Frenzel und Ing. G. Peitscher, Chemische Werke Hüls AG., Marl/Westf., und Herrn Dr. R. Kosfeld, Institut für Physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen.

⁹ L. Palfray, S. Sabetay und D. Sontag, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **194**, 102 (1932).

¹⁰ E. Baumann und E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 907 (1895).

¹¹ B. Holmberg, Ark. Kem., Mineralog., Geol., Ser. A **12**, Nr. 14, 1—10 (1937), Chem. Zbl. **1937**, II, 566.

Bei der Einwirkung von Natriummethylat in alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur scheidet **5** fünf Grammäquivalente elementaren Schwefels ab unter Bildung einer neuen kristallinen Verbindung der Summenformel $C_{12}H_{15}NS_2$ (**11**). Dieselbe Verbindung erhält man auch,

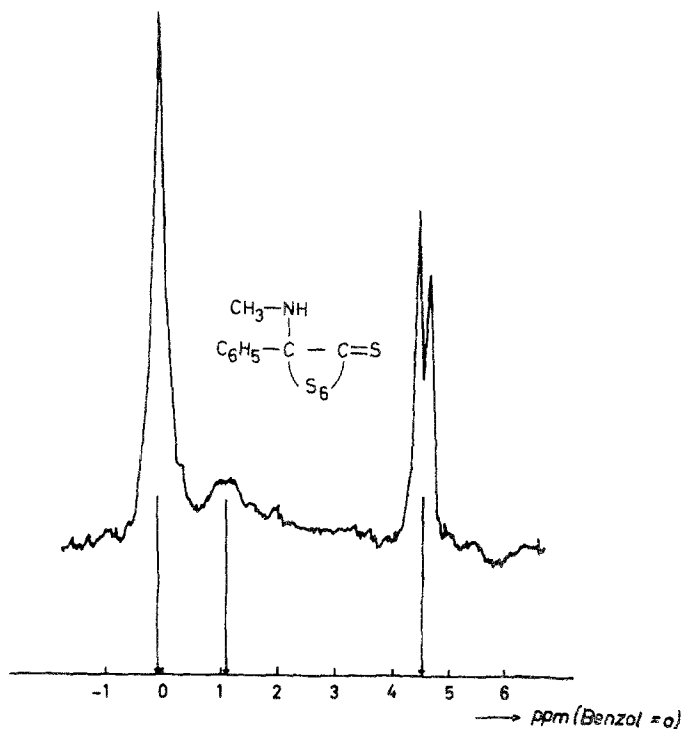
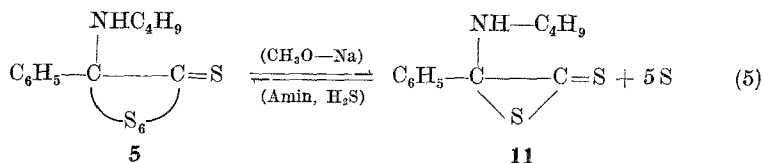


Abb. 1. NMR-Spektrum von 7-Methylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathioicane (**1**). Gerät KIS 1 (Feldstärke 25 MHz) der Firma Trüb-Täuber (Zürich), Vergleichssubstanz: Tetramethylsilan, Lösungsmittel: CS_2 (die ppm-Werte sind auf die Resonanzlinie des Benzols bezogen)

wenn **5**, in einem Aceton—Methanol-Gemisch gelöst, in Gegenwart von wasserfreiem NaOH bei Raumtemperatur tropfenweise mit verd. H_2O_2 versetzt wird.



11 geben wir auf Grund der nachstehend beschriebenen Reaktionen die Struktur eines 2-n-Butylamino-2-phenyl-3-thioxo-thiirans.

Unterwirft man **11** der desulfierenden Hydrierung mit *Raney*-Ni unter den bereits vorher für **5** angegebenen Bedingungen, entsteht eben-

falls *n*-Butyl-1-phenyläthan. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Amin führt — wie bei **5** — zur Entstehung von Bis-[phenyläthyl-(1)]-polysulfiden.

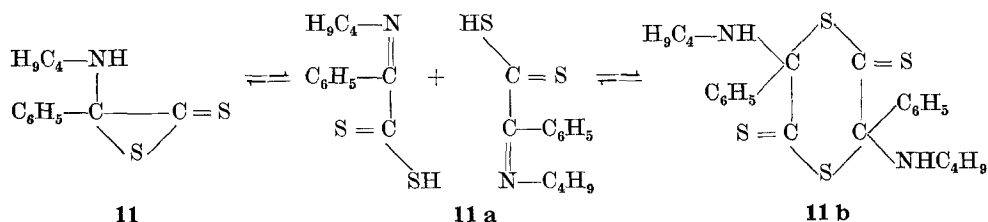
Beide Versuche beweisen, daß auch das Methylat-Abbauprodukt von **5** am phenylsubstituierten C-Atom eine C—S- und eine C—N-Bindung trägt.

11 ist mit der α -N-*n*-Butylketimino-phenyldithioglyoxylsäure [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(=\text{NHC}_4\text{H}_9\text{)-CSSH}$] tautomer. Nach einer Methode von Barrett¹² lassen sich Dithiosäuren durch Behandlung mit AgNO_3 in die entsprechenden Carbonsäuren überführen. Analog erhält man aus der wäßr.-äthanol. Lösung von **11** durch Erhitzen mit AgNO_3 mit 76proz. Ausbeute Phenyglyoxylsäureäthylester. Außerdem lassen sich aus dem Reaktionsgemisch 11% Benzoesäure, 90% Ag_2S sowie 82% *n*-Butylamin isolieren.

11 läßt sich mit überschüssigem, elementarem Schwefel in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelwasserstoff wieder zu **5** aufschwefeln [Gl. (5)].

Frisch hergestelltes **11** ist in 2*n*-NaOH löslich und kann durch Ansäuern der alkalischen Lösung wieder freigesetzt werden. Das Molekulargewicht von **11** (ber. 237,4) wurde in Dioxan zu 231, in Chloroform dagegen zu 428 bestimmt.

Alle experimentellen Ergebnisse lassen sich dann unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt widerspruchsfrei zusammenfassen, wenn man der Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NS}_2$ nicht nur eine einzige Struktur zuordnet. Durch Annahme eines Gleichgewichts zwischen **11**, der tautomeren α -N-*n*-Butylketiminophenyldithioglyoxylsäure (**11a**) und dem Dimeren von **11a**, 2,5-Diphenyl-2,5-di-*n*-butylamino-3,6-dithio-1,4-dithian (**11b**), lassen sich alle Beobachtungen erklären:



Über weitere Arbeiten hierzu sowie über den Reaktionsmechanismus berichten wir in Kürze.

Frau Dr. E. Bendel danken wir für die Durchführung der Analysen.

Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen schulden wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit unseren Dank.

¹² P. A. Barrett, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2056.

Experimenteller Teil

7-Alkylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocane

Verfahren a): Aus Acetophenon, primären Aminen und elementarem Schwefel

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Tab. 1 und Tab. 3

In einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 256,5 g (8 gAt) Schwefel in der Lösung aus 120 g (1 Mol) Acetophenon, 2 Mol Amin ($R-NH_2$, s. Tab. 1) und 400 ml Methanol suspendiert und bei Raumtemp. 80 Stdn. gerührt. (Der Kühler wird nötigenfalls mit einer -20° kalten Sole gekühlt.) Anschließend dampft man das Lösungsmittel weitgehend ab, fügt zum Reaktionsgemisch 300 ml Wasser und schüttelt mit 500 ml Benzol aus. Den benzol. Extrakt wäscht man einmal mit 200 ml farbl. NH_4SH -Lösung, dann 3mal mit je 200 ml Wasser und entfernt das Lösungsmittel durch Vak.-Dest. Zum Rückstand fügt man etwa 100 ml Methanol und saugt von den ausgeschiedenen gelben Kristallen ab.

Aus dem Filtrat erhält man durch Vak.-Dest. nicht umgesetztes Acetophenon zurück.

Ergebnisse s. Tab. 1 und 3.

Verfahren b): Aus Acetophenoniminen, Schwefel und primären Aminen

25,6 g (0,8 gAt) Schwefel, 0,1 Mol Acetophenonimin und 0,1 Mol des dem Imin zugrundeliegenden Amins ($R-NH_2$, s. Tab. 1) werden zusammen mit 100 ml Methanol in einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler gerührt, wobei im Bedarfsfall der Kühler mit einer Kühlsole von -20° beschickt wird. Nach 40 Stdn. Reaktionsdauer wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 250—300 ml $CHCl_3$ extrahiert. Den Extrakt wäscht man 3mal mit je 100 ml Wasser, trocknet über $CaCl_2$ und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird nacheinander aus Methanol, dann aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. und Schmp. s. Tab. 1, Spalte: Verfahren b. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Mischschmp. mit den nach Verfahren a) erhaltenen Produkten.

Acetophenonimine aus Acetophenon und primären Aminen

In einem 500 ml 2-Halskolben mit Rührer und Rückflußkühler, der nötigenfalls mit einer Kühlsole von -20° gekühlt wird, werden 120 g (1 Mol) Acetophenon und 2 Mol Amin ($R-NH_2$, s. Tab. 2) zusammen mit 1,5 g (25 mMol) Eisessig bei Raumtemp. 65 Stdn. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ml Benzol aufgenommen, 3mal mit je ca. 150 ml kaltem Wasser gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und nach Abtrennen des Lösungsmittels i. Vak. unter N_2 destilliert. (Sdp. und Ausb. s. Tab. 2; die analytischen Werte enthält Tab. 4.)

1-n-Butylamino-phenyläthan

19,9 g (50 mMol) **5** werden in 600 ml Essigester gelöst und mit ca. 150 g frisch hergestelltem Raney-Ni¹³ bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe des

¹³ Organikum, organisch-chemisches Grundpraktikum, 2. Aufl., S. 592, Berlin 1963.

Tabelle 3. Analytische Daten zu Tab. 1

Nr.	Summen- formel	Mol.-Gew. Ber. [Gef. (Lösgrm.)]	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.	S Ber. Gef.	Akt. H. (Zerewitinoff)	Schmp., °C Lösgrm.
1	C ₉ H ₉ NS ₇	355,6 [357 (Aceton)]	30,40 30,65	2,55 2,44	3,94 3,98	63,12 63,12	1,00	145—146 Zers. Petroläther
2	C ₁₀ H ₁₁ NS ₇	369,7 [369 (Benzol)]	32,49 32,61	3,00 3,17	3,79 3,71	60,72 60,40	1,16	139 Zers. Petroläther
3	C ₁₁ H ₁₃ NS ₇	383,7 [391 (Benzol)]	34,43 34,59	3,42 3,32	3,65 3,69	58,50 58,17	1,04	140 Zers. Petroläther
4	C ₁₁ H ₁₃ NS ₇	383,7 [376 (Benzol)]	34,43 34,65	3,42 3,38	3,65 3,67	58,50 58,15	1,20	139 Zers. Petroläther
5	C ₁₂ H ₁₅ NS ₇	397,7 [386 (Dioxan)]	36,24 36,43	3,80 3,89	3,52 3,71	56,44 56,28	1,02	109—110 Methanol

Tabelle 4. Analytische Daten zu Tab. 2

Nr.	R	Summen- formel	Mol.-Gew. Ber. [Gef.] (Benzol)	C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.	²⁰ n _D	Lit.
6	CH ₃ —	C ₉ H ₁₁ N	133,2 [132]	81,16 80,88	8,32 8,29	10,52 10,70	1,5480	14
7	C ₂ H ₅ —	C ₁₀ H ₁₃ N	147,2 [142]	81,59 81,29	8,90 9,02	9,51 9,73	1,5362	
8	i-C ₃ H ₇ —	C ₁₁ H ₁₅ N	161,2 [155]	81,96 81,68	9,38 9,34	8,69 8,74	1,5211	
9	n-C ₃ H ₇ —	C ₁₁ H ₁₅ N	161,2 [157]	81,96 81,76	9,38 9,41	8,69 8,93	1,5275	
10	n-C ₄ H ₉ —	C ₁₂ H ₁₇ N	175,3	82,23 82,42	9,78 9,78	7,99 8,09	1,5229	3

¹⁴ K. Kändler, L. Ann. Chem. 431, 187 (1923)

Raney-Ni tritt Erwärmung des Reaktionsgemisches auf ca. 48° ein. Man läßt 24 Stdn. reagieren, dekantiert die Essigesterlösung ab und wäscht das *Raney-Ni* noch 4mal mit insgesamt 500 ml Essigester nach. Die vereinigten Essigesterlösungen werden i. Vak. bei 20—30° eingengt. Dann nimmt man den Rückstand in wenig Benzol auf, wäscht 2mal mit Wasser und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der farbl. flüssige Rückstand wird i. Vak. redestilliert. Ausb. 6,5 g (73% d. Th.) 1-n-Butylaminophenyläthan vom Sdp._{0,3} 64°; $n_D^{20} = 1,4955$ (nach Lit.⁷: Sdp._{0,03} 34°; $n_D^{20} = 1,4942$).

$C_{12}H_{19}N$ (177,3). Ber. C 81,30, H 10,80, N 7,90.
Gef. C 81,62, H 10,80, N 7,92.
Molgew. 174 (Benzol).

Phenylharnstoffderivat: $C_{19}H_{24}N_2O$ (296,4), Schmp. 108—109° (aus 50proz. wäbr. Äthanol; nach Lit.⁷: Schmp. 109°); Mischschmp. 109°.

Bis-[phenyläthyl-(1)]-tri- bis -tetrasulfid

In einem mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehenen Kolben werden 150 ml Methanol und 7,3 g (0,1 Mol) n-Butylamin bei Raumtemp. unter Rühren mit H_2S gesättigt. Dann gibt man tropfenweise innerhalb von 6 Stdn. die Lösung von 15,9 g (40 mMol) **5** in 200 ml Benzol unter Rühren und weiterem Einleiten von H_2S zu und rührt anschließend unter fortwährender H_2S -Zufuhr noch 24 Stdn. Das Lösungsmittelgemisch wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und dieser Auszug mit farbl. wäbr. NH_4SH -Lösung gewaschen. Anschließend schüttelt man mit Wasser aus, trocknet (Na_2SO_4) und dampft den Äther ab. Zur Entfernung restlichen gelösten Schwefels wird der Rückstand in Aceton aufgenommen, filtriert und wieder eingedampft. Dann entfernt man alle Lösungsmittelsuren durch 1stdg. Erwärmen des Rückstandes auf 100° unter Vak. Ausb. 5,2 g (81% d. Th.) Bis-[phenyläthyl-(1)]-tri- bis -tetrasulfid; $n_D^{20} = 1,6447$.

$C_{16}H_{18}S_3$ (306,5). Ber. C 62,70, H 5,92, S 31,39. $n_D^{20} = 1,633$.
 $C_{16}H_{18}S_4$ (338,6). Ber. C 56,76, H 5,36, S 37,88. $n_D^{20} = 1,660$.
Gef. C 60,58, H 5,97, S 35,04.
Molgew. 316 (Benzol).

In Übereinstimmung mit Literaturangaben⁷ ist das Produkt in Aceton, Benzol und Petroläther löslich, in Methanol schwerlöslich.

Verwendet man an Stelle von n-Butylamin 20,2 g (0,2 Mol) Triäthylamin, erhält man unter sonst gleichen Versuchsbedingungen 6 g (94% d. Th.) Bis-[phenyläthyl-(1)]-tri- bis -tetrasulfid; $n_D^{20} = 1,6430$;

Gef. C 59,45, H 5,94, S 33,70. Molgew. 308 (Benzol).

1-Mercapto-phenyläthan

7,6 g (0,2 Mol) $LiAlH_4$ werden in 50 ml absol. Äther suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit der Lösung von 15,3 g (50 mMol) Bis-[phenyläthyl-(1)]-polysulfid in 150 ml absol. Äther versetzt. Anschließend tropft man unter Kühlung und intensivem Rühren bei —20° 175 ml 25proz. H_2SO_4 zu. Die

äther. Phase wird abgetrennt, die wäßr. mit NaCl gesättigt und 3mal mit Äther extrahiert. Aus den vereinigten und getrockneten (Na_2SO_4) Ätherextrakten gewinnt man durch Vak.-Dest. 13,1 g (95% d. Th.) 1-Mercapto-phenyläthan. Sdp.₁₄ 83—84°; $n_D^{20} = 1,5563$ (nach Lit.⁹: Sdp.₁₄ 83—84°, $n_D^{20} = 1,557$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}$ (138,2). Ber. C 69,51, H 7,29, S 23,20.

Gef. C 69,42, H 7,33, S 23,11.

Molgew. 138 (Benzol).

Mit HgCl_2 erhält man Chlorquecksilber- α -phenyläthyl-mercaptid vom Schmp. 73° (Lit.¹¹: Schmp. 73—75°). Die Oxydation mit alkohol. Jodlösung liefert nach 5 Tagen in 80proz. Ausb. Bis-[phenyläthyl-(1)]-disulfid, Schmp. 57° (Eisessig; Lit.⁹: Schmp. 57—58°; Mischschmp. mit authent. Material⁹ 57°).

2-n-Butylamino-2-phenyl-3-thioxo-thiiran (11)

a) Zu der Lösung von 2,3 g (0,1 g-Atom) Na in 300 ml absol. Methanol gibt man 19,9 g (50 mMol) 7-n-Butylamino-7-phenyl-1,2,3,4,5,6-hexathioan (5) und rührt 24 Stdn. bei Raumtemp. Durch anschließende Filtration erhält man 7,8 g (97% d. Th., ber. auf eingesetztes 11) Schwefel. Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 300 ml Wasser versetzt und mit 2n-HCl neutralisiert. Das ausfallende gelb-orange gefärbte 11 wird sogleich 2mal aus 2n-NaOH umgefällt, mit Wasser von anorgan. Verunreinigungen befreit und getrocknet, zuletzt i. Vak. über P_2O_5 . Ausb. 9 g (75% d. Th.) 11, Schmp. 100°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (237,4). Ber. C 60,71, H 6,37, N 5,90, S 27,02.

Gef. C 60,44, H 6,16, N 5,91, S 26,92.

Molgew. 231 (Dioxan),

426 (CHCl_3).

b) 7,9 g (20 mMol) 5 und 16 g (0,4 Mol) wasserfr. NaOH werden in dem Gemisch aus je 300 ml Aceton und Methanol gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 3 Stdn. tropfenweise mit der Lösung von 18 ml 30proz. H_2O_2 in 60 ml Methanol versetzt. Anschließend rührt man noch 3 Stdn. weiter, filtriert von ausgeschiedenem Na_2SO_4 ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 500 ml Wasser aufgenommen und die wäßr. Phase mit 2n-HCl neutralisiert. Das dabei ausfallende gelbe Produkt wird aus 2n-NaOH 2mal umgefällt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 3,5 g (75%) 11, Schmp. 100°; Mischschmp. mit dem Produkt nach a) 100°.

Phenylglyoxylsäureäthylester aus 11

11,9 g (50 mMol) 11 und 34 g (0,2 Mol) AgNO_3 werden in 250 ml Äthanol und 25 ml Aceton suspendiert und unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch erhält man durch Filtration 22,3 g (90% d. Th.) Ag_2S . Das Filtrat wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit; es verbleiben 16,3 g eines Gemisches aus farbl. Kristallen und einem gelben Öl.

1,84 g des Gemisches werden mit 20 ml 2n-NaOH versetzt und das n-Butylamin im Wasserdampfstrom in eine Vorlage überdestilliert, die 40 ml 0,5n- H_2SO_4 enthält. Durch Rücktitration der überschüssigen Säure mit 0,1n-NaOH

berechnet sich die Ausb. an n-Butylamin zu 3,0 g (82% d. Th., bezogen auf 16,3 g Gemisch).

Die restliche Menge des Gemisches (14,5 g) wird in Benzol aufgenommen, 3mal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Die Destillation des verbleibenden Rückstands liefert 6 g (76% d. Th., bezogen auf 16,3 g des Gemisches) Phenylglyoxylsäureäthylester vom Sdp._{0,3} 80—82° (nach Lit.¹⁵ Sdp.₅ 118°) und 0,7 g (11% d. Th., bezogen auf 16,3 g des Gemisches) Benzoesäure, Schmp. 121—122° (Mischschmp. mit authent. Produkt 121—122°), die aus dem Destillat auskristallisiert.

Phenylglyoxylsäureäthylester bildet ein orange gefärbtes 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Schmp. 155° (Äthanol); nach Lit.¹⁶ Schmp. 156°.

C₁₆H₁₄N₄O₆ (358,3). Ber. C 53,63, H 3,94. Gef. C 53,12, H 3,94.
357 (Benzol).

7-n-Butylamino-7-phenyl-8-thioxo-1,2,3,4,5,6-hexathiocan (5) aus 2-n-Butylamino-2-phenyl-3-thioxothiiran (11)

2,4 g (10 mMol) **11** und 2,6 g (0,08 gAt) Schwefel werden in 50 ml Methanol suspendiert und bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren ca. 5 Sek. mit einem H₂S-Strom (20—30 Blasen pro Sek.) begast. Nach 70 Stdn. Reaktionszeit destilliert man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand 2mal aus Petroläther (60/80) um. Ausb. 2,4 g (60% d. Th.) **5**; Schmp. und Mischschmp. mit authent. Produkt (aus Acetophenon) 109—110°.

Bis-[phenyläthyl-(1)]-di- bis -trisulfid aus 11

In einem Kolben mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr wird die Lösung von 5,1 g (50 mMol) Triäthylamin in 100 ml Methanol bei Raumtemp. mit H₂S gesättigt. Anschließend tropft man unter weiterer H₂S-Zufuhr innerhalb von 6 Stdn. die Suspension von 4,7 g (20 mMol) **11** in 200 ml Benzol und 50 ml Methanol zu und rührt noch 18 Stdn. weiter. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und mit NH₄SH-Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Der getrocknete (Na₂SO₄) Extrakt wird vom Lösungsmittel befreit; es verbleiben 2,4 g (83% d. Th.) Bis-[phenyläthyl-(1)]-di- bis -trisulfid; $n_D^{20} = 1,624$.

Gef. C 63,49, H 6,16, S 29,15. Molgew. 295 (Benzol).

Das IR-Spektrum ist identisch mit demjenigen authent. Materials³.

1-n-Butylamino-phenyläthan

In einem Kolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 10 g (42 mMol) **11** in 500 ml Essigester gelöst, mit 100 g frisch hergestelltem Raney-Ni¹⁴ versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 Stdn. dekantiert man die Essigesterlösung ab, wäscht das verbleibende Raney-Ni noch 3mal mit insgesamt 300 ml Essigester und dampft die vereinigten Lösungen i. Vak. nahe Raumtemp. ein. Der Rückstand wird in möglichst wenig Benzol aufgenommen, mit

¹⁵ Org. Syntheses, Coll. Vol. I, S. 241, Wiley & Sons, 1932.

¹⁶ D. Brewer und R. M. Herbst, J. org. Chem. 6, 867 (1941).

Wasser gewaschen und i. Vak. wieder vom Lösungsmittel befreit. Durch Vak.-Destillation ergibt der Rückstand 6,3 g (85% d. Th.) 1-n-Butylamino-phenyl-äthan, Sdp._{0,3} 64°; $n_D^{20} = 1,4955$ (nach Lit.⁷ Sdp._{0,03} 34°; $n_D^{20} = 1,4942$).

C₁₂H₁₉N (177,3). Ber. C 81,30, H 10,80, N 7,90.

Gef. C 81,24, H 10,52, N 7,70.

Molgew. 175 (Benzol).

Akt. H. (Zerevitinoff) 1,06 bei 90°.

Schmp. und Mischschmp. des *Phenylharnstoffderivates* mit authent. Produkt nach Lit.⁷ 109° (50proz. wäßr. Äthanol).