

ULRICH SCHMIDT, KARLHEINZ KABITZKE, IMMO BOIE
und CHRISTOPH OSTERROHT

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten, V¹⁾

**Eliminierung doppelt gebundenen Schwefels durch Bestrahlung:
Endioläther aus Thionestern und Isonitrile aus Senfölen²⁾.
Erzeugung atomaren Schwefels in Lösung**

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Br.

(Eingegangen am 10. April 1965)

Aliphatische Thioncarbonsäureester spalten beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 254 m μ Schwefel ab und bilden Endioläther. Die Reaktion verläuft vermutlich über 1.2-Dithia-cyclobutane, die S₂ abspalten. Mechanismen mit successiver Abspaltung der beiden Schwefelatome können ausgeschlossen werden, da sich die Bildung atomaren Schwefels nicht nachweisen läßt und das Äthylensulfid 6 (das Produkt der Abspaltung eines Schwefelatoms aus zwei Molekülen Thioncarbonsäureester) nicht Zwischenprodukt, sondern nur Nebenprodukt der Lichtreaktion ist. — Senföle bilden bei der Belichtung Isonitrile und atomaren Schwefel, der durch Addition an Cyclohexen zu Cyclohexensulfid nachgewiesen wird.

Anschließend an die Isolierung³⁾ der Arylschwefelradikale (Ar-S \cdot) und des Diphenylphosphorradikals (Ar₂P \cdot) suchen wir nach geeigneten Verbindungen als Quelle für atomaren Schwefel und Phenylphosphiniden (Ph-P), um beim Schwefel und Phosphor nach Reaktionen zu fahnden, die denen der Carbene und Imene (Nitrene) entsprechen. Über unsere Experimente zum Nachweis des Phenylphosphinidens (Ph-P) soll später berichtet werden *).

S₂ ist bei 3000° erst zur Hälfte in atomaren Schwefel dissoziiert. Die Bildung von Schwefel im Triplett- und Singulett-Zustand bei der Bestrahlung von COS im Gaszustand bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge 229–255 m μ haben Knight, Strausz und Gunning⁴⁾ überzeugend nachgewiesen. Sie zeigten, daß der primär gebildete Singulett-Schwefel sich in C–H-Bindungen einlagern kann, bei höherem Inertgas-Partialdruck aber in Triplett-Schwefel übergeht, der zur Mercaptanbildung nicht mehr fähig ist, sich aber noch an C=C-Doppelbindungen addiert. — Zur Erzeugung atomaren Schwefels in präparativem Maßstab

*) Kürzlich gelang es uns, Ph-P: — thermisch erzeugt aus (Ph-P)₄, aus Ph-PCl₂ mit Metallen gebildet und bei der Jodoxydation von Ph-PH₂ entstanden — durch Einschiebung in Disulfide als Ph-P(SR)₂ nachzuweisen.

1) IV. Mitteil.: U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, Angew. Chem. 77, 378 (1965).

2) Bereits kurz mitgeteilt: U. Schmidt und K. H. Kabitzke, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 373 (1964).

3) Zusammenfassung: U. Schmidt, Angew. Chem. 76, 629 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 641 (1964).

4) A. R. Knight, O. P. Strausz, S. M. Malm und H. E. Gunning, J. Amer. chem. Soc. 86, 4243 (1964); dort auch Zitat der vorhergehenden Publikationen.

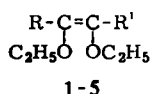
zur Addition an $C=C$ - und $C=N$ -Doppelbindungen ist diese Lichtreaktion jedoch nicht geeignet, denn das Absorptionsmaximum von COS liegt bei $220\text{ m}\mu$, für welches UV-Gebiet keine wirkungsvollen Strahler zur Verfügung stehen; außerdem sind die Versuchsbedingungen anspruchsvoll und gestatten nur Umsetzungen sehr kleiner Mengen.

ENDIOLÄTHER DURCH BESTRAHLUNG VON THIONCARBONSÄUREESTERN

Unter zahlreichen photochemisch untersuchten Thionverbindungen spalten bei der Bestrahlung besonders leicht aliphatische Thioncarbonsäureester — die alle bei ca. $250\text{ m}\mu$ absorbieren — Schwefel ab. Zur Erzeugung fast monochromatischen Lichts der Wellenlänge $254\text{ m}\mu$ dient eine Quecksilberniederdrucklampe, die gegenüber der Quecksilberhochdrucklampe nahezu ausschließlich Licht dieser Wellenlänge und nur wenig Wärmestrahlung emittiert. Die photochemischen Versuche lassen sich deshalb ohne großen experimentellen Aufwand durchführen.

Bei der Bestrahlung des Thionessigsäure-äthylesters entsteht bei 43% Umsatz 2.3-Diäthoxy-buten-(2) (1) mit 63% Ausbeute. Nach gaschromatographischer Analyse besteht das an einer kurzen Kolonne destillierte Buten aus einem Isomeren-gemisch im Verhältnis ca. 2 : 3. Langsame Destillation an einer 1-m-Kolonne mit großem Rücklaufverhältnis ergab in der Hauptsache eine auch gaschromatographisch einheitliche Fraktion, die nach dem Dipolmoment (nahezu 0 Debye) aus dem *trans*-Isomeren besteht. Das primär isolierte *cis-trans*-Gemisch wird bei der langsamen Destillation also in das *trans*-Isomere umgewandelt.

Zur Synthese höherer aliphatischer und araliphatischer Endioläther ist diese Photo-reaktion geeignet. Aus der Mischung zweier Thioncarbonsäureester entsteht in mäßiger Ausbeute der unsymmetrische Endioläther (vgl. Tab.).



1: R = R' = CH₃

2: R = R' = C₂H₅

3: R = R' = C₃H₇

4: R = CH₃, R' = C₃H₇

5: R = R' = CH₂C₆H₅

Endioläther aus Thionestern

Bestrahlter Thionester	Reaktionsprodukt	% Ausb. (% Umsatz)
Thionessigsäure-äthylester	2.3-Diäthoxy-buten-(2) (1)	63 (43)
Thionpropionsäure-äthylester	3.4-Diäthoxy-hexen-(3) (2)	65 (45)
Thionbuttersäure-äthylester	4.5-Diäthoxy-octen-(4) (3)	50 (30)
Thionessigsäure-äthylester + Thionbuttersäure-äthylester	2.3-Diäthoxy-hexen-(2) (4)	23 (30)
Thion-phenylessigsäure-äthylester	2.3-Diäthoxy-1.4-diphenyl-buten-(2) (5)	50 (30)

Bei der Bestrahlung der höheren Thionester (in denen Schwefel schlechter als in Thionessigsäure-äthylester löslich ist) kristallisiert der abgespaltene Schwefel in zentimeterlangen Nadeln aus.

Aromatische Thionester, die längerwellig absorbieren, reagieren bei der Bestrahlung mit der Hg-Niederdrucklampe nicht. — Olefinbildung aus Thionverbindungen

ist u. W. bisher lediglich in einigen Fällen thermisch und bei Einwirkung schwefelbindender Metalle beschrieben⁵⁾.

MECHANISMUS DER ENDIOLÄTHERBILDUNG

Für die Olefinbildung aus der Thionverbindung sind zunächst zwei naheliegende Mechanismen zu diskutieren:

a) Der Schwefel wird aus dem Thioncarbonsäureester eliminiert unter Bildung kombinierender Alkoxy-carbene⁶⁾.

b) Ein photolytisch gebildetes Alkoxy-carben lagert sich in die C=S-Bindung eines Thioncarbonsäureesters ein zum Äthylensulfid, aus dem photolytisch Schwefel zum Endioläther abgespalten wird.

Die Kombination zweier Alkoxy-carbene (und damit *nucleophiler* Carbene) zum Olefin ist nicht unwahrscheinlich. — Über die Einlagerung von Carbenen in C=S-Doppelbindungen ist bisher nicht berichtet. Die vielfach beobachtete⁷⁾ Äthylensulfidbildung aus Diazoverbindungen und Thioketonen verläuft sicher über eine 1.3-dipolare Addition⁸⁾ zum Thiadiazolin, das anschließend Stickstoff verliert und Äthylensulfid bildet. Bei der Reaktion von Diazomethan mit Thioncarbonsäureestern (ohne Licht) stabilisiert sich das 1.3-dipolare Primäraddukt unter Alkoholabspaltung zum Thiodiazol⁹⁾.

Bei der Bestrahlung von Thionessigsäure-äthylester mit einer Hg-Hochdrucklampe unter gleichzeitigem Einleiten von Diazobutan wird 2-Äthoxy-2-methyl-3-propyl-thiiran gebildet, das durch Einlagerung des Propylcarbens in die C=S-Doppelbindung *oder* durch Zerfall des 1.3-dipolaren Primäradduktes entstanden ist.

Ein schwerwiegendes Argument gegen die beiden Reaktionswege a) und b) ist jedoch die Beobachtung eines ungestörten Ablaufs der Endiolätherbildung aus Thioncarbonsäureestern in Gegenwart der „Carbenfänger“ Cyclohexen oder Triphenylphosphin. — Das auf dem Reaktionsweg b) als Zwischenprodukt zu erwartende Äthylensulfid 6 läßt sich aus dem Bestrahlungsansatz isolieren. Sein Absorptionsmaximum (254 m μ) liegt zwar genau im Strahlungsmaximum der verwendeten Lichtquelle, in Lösung spaltet es jedoch bei der Belichtung keinen Schwefel ab und ist also offenbar nur das Produkt einer Nebenreaktion. Allerdings wurde die Konfiguration des chromatographisch einheitlichen Äthylensulfids nicht bestimmt. Die Möglichkeit ist deshalb nicht auszuschließen, daß nur das „sterisch falsche“ Äthylensulfid „auf dem Wege liegen bleibt“.

⁵⁾ Übersicht: A. Schönberg in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. IX, S. 726 u. 728, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

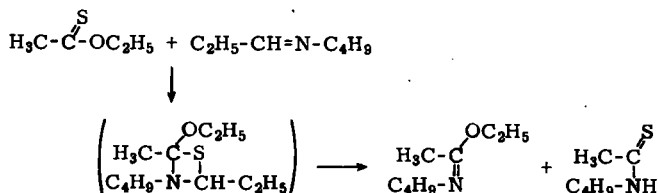
⁶⁾ Carbenbildung aus Thioncarbonestern tritt vermutlich bei der von E. J. Corey und R. A. E. Winter, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2678 (1963), untersuchten Entschwefelung der Glykol-thioncarbonate mittels Triäthylphosphit zu *cis*-Olefinen ein.

⁷⁾ Übersicht l. c.⁵⁾, S. 158.

⁸⁾ 1.3-Dipolare Additionen mit C=S-Verbindungen: z. B. R. Huisgen in „10 Jahre Fonds der Chemischen Industrie“, S. 84, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1960; W. Kirmse, Chem. Ber. **93**, 2353 (1960); R. Grashey, R. Huisgen und K. K. Sun, J. org. Chemistry **30**, 74 (1965).

⁹⁾ U. Schmidt, E. Heymann und K. H. Kabitzke, Chem. Ber. **96**, 1478 (1963).

Auch die C=S-Bindung der Thioncarbonester scheint zu analogen 4-Ring-Bildungen zu neigen: Aus Thionessigsäure-äthylester und Propionaldehyd-butyylimid entsteht schon in der Kälte *N*-Butyl-acetimidsäure-äthylester (45%) und *N*-Butyl-thioacetamid. Auch für diese Reaktion besteht die naheliegende Erklärung in der Annahme einer primären Vierringbildung.



Ein wichtiges Argument für den Reaktionsweg d bringt das Schicksal des abgespaltenen Schwefels. Auf den Wegen a, b und c ist das Auftreten atomaren (Triplett) Schwefels zu erwarten, der sich bei der Bestrahlung des Thionesters in Cyclohexen durch Episulfidbildung mit dem Lösungsmittel verraten sollte (vgl. unten). Cyclohexensulfid ist jedoch im Bestrahlungsansatz von Ameisensäurethionester oder Essigsäurethionester in Cyclohexen nicht nachzuweisen. Bei der Endiolätherbildung aus Thionestern wird der Schwefel also offenbar nicht atomar, sondern als S₂ eliminiert.

ISONITRILE AUS SENFÖLEN,

ERZEUGUNG MONOMOLEKULAREN (TRIPLETT)-SCHWEFELS IN LÖSUNG

Aus zahlreichen anderen Thionverbindungen können wir den Schwefel photolytisch nicht eliminieren. Xanthogenate (λ_{max} ca. 222, 280 m μ), Thionkohlsäureester (λ_{max} ca. 228 m μ) und aromatische Thioncarbonsäureester (λ_{max} ca. 287, 245 m μ ; λ_{min} 261 m μ) absorbieren in einem Bereich, in dem keine wirkungsvollen Strahler zur Verfügung stehen. Die Absorption der Thioamide und Thioharnstoffe liegt zwar bei 254 m μ , der Schwefel ist aber photochemisch nicht zu eliminieren.

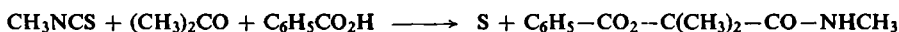
Die Absorptionsmaxima der Thioncarbonsäureester und der Thioamide bzw. Thioharnstoffe bei 254 m μ entsprechen auch sicher *nicht* der gleichen Elektronenanregung. Das Maximum der Thioncarbonsäureester bei 240–250 m μ wird einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet¹⁵⁾. Das Maximum der Thioamide und Thioharnstoffe scheint dagegen einem $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zu entsprechen¹⁵⁾. — Der Schwefel in den Thioamiden und Thioharnstoffen ist — infolge Stabilisierung durch die Thioamidmesomerie¹⁶⁾ — viel „fester“ gebunden als in Thioncarbonsäureestern. Dieses unterschiedliche Verhalten der Thioncarbonsäureester und Thioamide bei Einstrahlung von Licht in ihr Absorptionsmaximum hat ihr Analogon bei den Thiopyronen¹⁷⁾: Nur bei Substitution der 2.6-Stellungen mit Äthoxycarbonylgruppen wird der Schwefel unter Olefinbildung eliminiert. Bei Thiopyronen mit Methylgruppen in 2.6-Stellung ist am Grundzustand die Thiopyrylium-Grenzformel stärker beteiligt, und der Schwefel wird viel schwerer abgespalten. Auch bei den Thioncarbonsäureestern läßt sich durch Substitution mit Elektronenacceptoren (Thion-trichloressigsäureester) die Neigung zur Schwefelabspaltung noch erhöhen.

¹⁵⁾ M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 454, 464 (1960).

¹⁶⁾ A. Lüttringhaus, Arzneimittelforsch. 3, 333 (1953); R. Mecke, R. Mecke und A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10b, 367 (1955).

¹⁷⁾ F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1909 (1924).

Lediglich aliphatische Senföle, deren Absorptionsmaxima (ca. 250 m μ) ganz im Strahlungsmaximum der Hg-Niederdrucklampe liegen, spalten leicht Schwefel ab ^{*)} und bilden Isonitrile. Destilliert man nach etwa 12stündiger Bestrahlung eines Senföls in Lösung das Reaktionsprodukt, so lassen sich jedoch nur 5–10% Isonitril nachweisen. Auch längere Bestrahlung verbessert die Ausbeute nicht, da die gebildeten Isonitrile den ausgeschiedenen Schwefel wieder zu Senfölen addieren. Sicher läßt sich diese Rückreaktion durch geeignete Schwefelacceptoren unterbinden. Orientierende Versuche mit Quecksilber oder Triäthylphosphit zeigten bisher jedoch keinen überzeugenden Erfolg (das ausgeschiedene Quecksilbersulfid verklebt schnell die Quarzwand des Bestrahlungsgefäßes; Triäthylphosphit absorbiert selbst stark bei 254 m μ). — Dagegen gelang es, das gebildete Isonitril sofort an einer Passerini-Reaktion ¹⁸⁾ zu beteiligen: Nach der Bestrahlung eines Gemischs aus Methylsenfö, Aceton und Benzoesäure ließ sich in guter Ausbeute α -Benzoyloxy-isobuttersäure-methylamid isolieren:



Der aus Senföl photochemisch abgespaltene Schwefel läßt sich als Triplett-Schwefel nachweisen, denn bei der Bestrahlung in Gegenwart von Cyclohexen bildet sich Cyclohexenepisulfid. Die photochemischen Schwefeleliminierungen aus Senfölen und aus Thionestern verlaufen also nach verschiedenen Chemismen: Aus Isothiocyanaten wird atomarer Schwefel abgespalten, Thionester dagegen dimerisieren primär, erst aus dem 1.2-Dithia-cyclobutan — bzw. dem Diradikal — wird Schwefel als S₂ eliminiert.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir herzlich der *E. Merck AG*, Darmstadt, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Thionester wurden in einem Quarzmantelrohr unter Luftausschluß mit den Brennern NN 15/44 bzw. NN 30/89 der Quarzlampengesellschaft Hanau bestrahlt. Länge und Inhalt des Mantelrohrs bei NN 15/44: 35 cm, 50 ccm; bei NN 30/89: 75–100 cm, 200 ccm.

trans-2.3-Diäthoxy-buten-(2) (1): 300 g Thionessigsäure-äthylester werden in 5 Portionen jeweils 30 Stdn. mit einer Hg-Niederdrucklampe von 5 Watt Lichtemission der Linie 254 m μ bestrahlt. Destillation an einer Vigreux-Kolonne bei 80 Torr ergibt folgende Fraktionen:

- 1) 170 g Thionessigsäure-äthylester, Sdp. 50–55°
- 2) 71 g hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 82–84°
- 3) 12 g gelbes Öl, Sdp. 90–120°.

Aus dem teerartigen Rückstand werden durch Waschen mit Aceton 29 g Schwefel isoliert.

Sorgfältige Destillation der Fraktion 2) an einer 40-cm-Vigreux-Kolonne liefert 60 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₈₀ 83–84°, die nach dem Ergebnis der Gaschromatographie aus einem *cis-trans*-Gemisch im Verhältnis ca. 2 : 3 besteht.

^{*)} *Anm. b. d. Korr.* (28. VI. 1965): Diese Schwefelabspaltung ließ sich bisher nur beim Methyl- und Äthylsenfö verwirklichen. Versuche mit Cyclohexyl- und n-Butylsenfö waren erfolglos.

¹⁸⁾ *M. Passerini*, *Gazz. chim. ital.* **51**, 181 (1921); **53**, 410 (1923); **52** [I], 432 (1922); *J. Ugi*, *Angew. Chem.* **74**, 9 (1962).

140 g an der Vigreux-Kolonne destilliertes Diäthoxybuten-*cis-trans*-Gemisch werden an einer 1-m-Füllkörperkolonne (Glaswendeln) bei einem Rücklauf 1:100 fraktioniert. Bei 80 Torr werden folgende Fraktionen gesammelt:

- a) 11.3 g zwischen 50° und 73°
- b) 25.7 g zwischen 73° und 77°
- c) 93.1 g zwischen 77° und 78°, n_D^{20} 1.4185
- d) 6 g Rückstand

Fraktion c) erweist sich gaschromatographisch als einheitliches *trans*-Isomeres. Die Dipolmomentmessung in Benzol ergibt ein Moment von 0 Debye. Fraktion b) enthält lediglich Spuren des *cis*-Isomeren und besteht aus praktisch reinem *trans*-Isomeren.

Gaschromatographische Trennungen: 2-m-Polypropylenglykol, 122°, 2 at Helium, eingespritzte Menge 5 µl.

$C_8H_{16}O_2$ (Fraktion c)) (144.2) Ber. C 66.63 H 11.18 $2OC_2H_5$ 62.4
Gef. C 66.66 H 11.03 OC_2H_5 61.8

Mit überschüss., stark saurer *Dinitrophenylhydrazin*-Lösung fällt das *Osazon des Diacetyls* vom Schmp. 318° (aus Nitrobenzol/Toluol).

2.3-Diäthoxy-2.3-dimethyl-thiiran (6): Die Frakt. 3) (s. vorstehend) wird mit 10ccm Petroläther (120–140°) verrührt und im Trockeneisbad tiefgekühlt. Man saugt nach einer Stde. das Kristallat auf einer vorgekühlten Nutsche ab und kristallisiert aus wenig Petroläther um. Ausb. 4.1 g farblose Kristalle vom Schmp. 49–52°. Nach weiterem Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 51–52° *). λ_{max} 254 mµ (Äthanol).

$C_8H_{16}O_2S$ (176.3) Ber. C 54.51 H 9.15 S 18.19 $2OC_2H_5$ 51.13
Gef. C 54.68 H 8.91 S 18.70 OC_2H_5 51.40 Mol.-Gew. 181 (nach Rast)

3.4-Diäthoxy-hexen-(3) (2): 90 g *Thionpropionsäure-äthylester* werden 40 Stdn. mit einer Hg-Niederdrucklampe von 10 Watt Lichtemission der Linie 254 mµ bestrahlt. Nach 30 Stdn. beginnt die Abscheidung zentimeterlanger *Schwefel*-Kristalle. Destillation an einer Vigreux-Kolonne bei 12 Torr liefert 23 g blaßgelbes Öl vom Sdp. 60–70°. Nochmalige Destillation ergibt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 64–66°; n_D^{20} 1.4291 *).

$C_{10}H_{20}O_2$ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 $2OC_2H_5$ 52.32 Gef. C 69.49 H 11.55 OC_2H_5 51.70

4.5-Diäthoxy-octen-(4) (3): Aus *Thionbuttersäure-äthylester* mit 50% Ausb. bei 30% Umsatz. Sdp.₁₁ 88°, n_D^{25} 1.4280 *).

$C_{12}H_{24}O_2$ (200.3) Ber. C 71.95 H 12.08 $2OC_2H_5$ 44.80
Gef. C 72.16 H 12.27 OC_2H_5 44.50

Das *Dinitrophenylosazon* erhält man mit *Dinitrophenylhydrazin* in heißer wäßrig-äthanol. Schwefelsäure. Orangerote Kristalle aus Nitrobenzol. Schmp. 236–238° (Zers.).

$C_{20}H_{22}N_8O_8$ (502.5) Ber. C 47.81 H 4.41 N 22.30 Gef. C 47.86 H 4.57 N 22.06

2.3-Diäthoxy-hexen-(2) (4): Bei der Bestrahlung eines äquimolaren Gemisches von *Thionessigsäure-äthylester* und *Thionbuttersäure-äthylester* mit 23% Ausb. bei 30% Umsatz, Sdp.₁₂ 70–71°, n_D^{25} 1.4245 *).

$C_{10}H_{20}O_2$ (172.3) Ber. C 69.72 H 11.70 $2OC_2H_5$ 52.32
Gef. C 69.80 H 11.62 OC_2H_5 51.40

Dinitrophenylosazon: Orangerote Kristalle aus Nitrobenzol vom Schmp. 230–232° (Zers.).

$C_{18}H_{18}N_8O_8$ (474.4) Ber. C 45.67 H 3.83 N 23.62 Gef. C 45.63 H 4.11 N 23.89

*) Das *cis-trans*-Verhältnis wurde nicht bestimmt.

2.3-Diäthoxy-1.4-diphenyl-buten-(2) (5): Aus Thion-phenylessigsäure-äthylester in 50-proz. Ausb. bei 30% Umsatz. Sdp._{0.02} 150°. Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 59° *).

C₂₀H₂₄O₂ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.16 2OC₂H₅ 30.41

Gef. C 81.04 H 8.34 OC₂H₅ 30.41

N-Butyl-acetimidsäure-äthylester und *N*-Butyl-thioacetamid aus Thionessigsäure-äthylester und Propionaldehyd-butylimid: Eine Mischung von 69 g Thionessigsäure-äthylester und 75 g Propionaldehyd-butylimid läßt man 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Destillation bei 12 Torr — wobei die Vorlage auf -20° gekühlt wird — liefert bis zum Siedepunkt von 80° 90 g (Frakt. A). Anschließend Destillation des Rückstandes bei 0.1 Torr bis zu einer Siedetemperatur von 95° (Bad 160°) ergibt 40 g (Frakt. B).

Fraktionierte Destillation der Frakt. A an einer 1-m-Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 30 liefert 43 g reinen *N*-Butyl-acetimidsäure-äthylester vom Sdp.₇₀ 78°, n_D^{20} 1.4220.

C₈H₁₇NO (143.2) Ber. C 67.09 H 11.96 N 9.78 1OC₂H₅ 31.4

Gef. C 67.35 H 11.30 N 9.62 OC₂H₅ 30.81

Destillation von Frakt. B mit kurzer Vigreux-Kolonne bei 0.1 Torr liefert 5 Fraktionen:

a) bis Sdp. 74°

b) Sdp. 76—84° (n_D^{20} 1.5170; Gef. S 23.2)

c) Sdp. 84—96° (n_D^{20} 1.522; Gef. S 23.36)

d) Sdp. 95—100° (n_D^{20} 1.53; Gef. S 24.35)

e) Hochvakuumdestillat mit Sdp. 100°

Die Fraktionen b) bis d) erweisen sich als fast reines *N*-Butyl-thioacetamid (Ber. S 25.25; n_D^{20} 1.528). Identifizierung durch Vergleich des IR-Spektrums und der Wanderungsgeschwindigkeit im Dünnschichtchromatogramm mit denen eines reinen, aus Butylimin und Thioacetamid hergestellten¹⁹⁾ Präparates.

α-Benzoyloxy-isobuttersäure-methylamid: Eine Mischung aus 30 g Methylsenföl, 50 g Benzoesäure und 100 ccm Aceton wird 24 Stdn. mit einer Hg-Niederdrucklampe von 10 Watt Lichtemission der Linie 254 mμ bestrahlt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab, dampft ein, nimmt in Chloroform auf und schüttelt überschüss. Benzoesäure mit wäßr. Kaliumhydrogencarbonatlösung aus. Beim Eindampfen der getrockneten Chloroformlösung erhält man 70 g Rohprodukt. Aus Cyclohexan farblose Kristalle vom Schmp. 111°.

C₁₂H₁₅NO₃ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.26 H 6.95 N 6.85

Cyclohexensulfid durch Bestrahlung von Cyclohexen und Äthylsenföl: Eine Mischung aus 50 g Äthylsenföl und 150 ccm Cyclohexen wird 48 Stdn. mit einer Quecksilberniederdrucklampe bestrahlt. Anschließend wird Cyclohexen unter Normaldruck und Äthylisocyanid bei 28°/100 Torr abdestilliert, der Rückstand bei 0.001 Torr von teerigen Zersetzungsprodukten abdestilliert, in einer Kühlfalle kondensiert und anschließend fraktioniert. Man erhält 18.5 g Äthylsenföl vom Sdp.₁₂ 28—31° und 4.5 g Cyclohexensulfid vom Sdp.₁₂ 55—58°.

Zur Identifizierung des Cyclohexensulfids wird mit LiAlH₄ reduziert und das Cyclohexylmercaptan mit Dinitrochlorbenzol veräthert. Schmp. des Dinitrophenyl-cyclohexyl-thioäthers 147°. Misch-Schmp.²⁰⁾ 147°.

Das IR-Spektrum des Cyclohexensulfids stimmt überein mit dem eines aus Cyclohexenoxyd erhaltenen Präparates²¹⁾. [186/65]

*) Das *cis-trans*-Verhältnis wurde nicht bestimmt.

¹⁹⁾ M. J. Schlatter, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2722 (1942).

²⁰⁾ R. W. Bost, J. O. Turner und R. D. Norton, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 (1932).

²¹⁾ C. C. J. Culvenor, W. Davis und K. H. Pausacker, J. chem. Soc. [London] **1946**, 1050.