

# Über das sogenannte „Hexahydrophenthiazin“ und ähnliche Verbindungen

Von

**O. Hromatka, M. Vaculny, H. Petrousek und F. Grass**

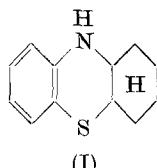
Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1957)

Es wurde festgestellt, daß bei der mehrfach in der Literatur beschriebenen Umsetzung von o-Aminothiophenol mit Cyclohexenoxyd in alkalischer Lösung nicht Hexahydrophenthiazin entsteht, sondern 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid. Wirkliches Hexahydrophenthiazin ist bisher unbekannt und aus der Literatur zu streichen. Die Untersuchungen und Richtigstellungen wurden auf eine Reihe von Derivaten des „Hexahydrophenthiazins“ ausgedehnt.

Im Jahre 1949 veröffentlichten *Culvenor, Davies* und *Heath*<sup>1</sup> die Synthese von Hexahydrophenthiazin (I) vom Schmp. 81° durch Umsetzung von o-Aminothiophenol mit Cyclohexenoxyd in alkoholischer



(I)

Kalilauge. Ausbeute 99% d. Th. Die Mikroanalysen der Autoren waren: S 15,4, N 6,82, während für  $C_{12}H_{15}NS$  S 15,6, N 6,83 berechnet ist.

*Culvenor* und Mitarbeiter<sup>2</sup> geben weiterhin an, daß sie durch Chlorierung von Cyclohexensulfid eine für 1,2-Dichlorcyclohexan angesehene

<sup>1</sup> *C. C. J. Culvenor, W. Davies und N. S. Heath*, J. Chem. Soc. London 1949, 278.

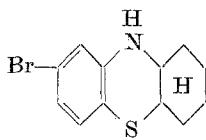
<sup>2</sup> *C. C. J. Culvenor, W. Davies und N. S. Heath*, J. Chem. Soc. London 1949, 282.

Verbindung erhielten, die mit o-Aminothiophenol und KOH ebenfalls Hexahydrophenthiazin gab.

Die erste Arbeit von *Culvenor* wurde von *Cauquil* und Mitarbeitern<sup>3</sup> mit der Abänderung nachgearbeitet, daß statt des unangenehmen o-Aminothiophenols dessen beständiges Zinksalz mit Cyclohexenoxyd umgesetzt wurde. Analysen der Base vom Sdp.<sub>5</sub> 215 bis 218° und Schmp. 81° sowie des neu hergestellten Hydrochlorids vom Schmp. 124° fehlen. Dagegen wurde ohne experimentelle Angaben die Verwendung von trans-o-Chlorcyclohexanol statt Cyclohexenoxyd zur Synthese erwähnt.

Die nächsten Autoren, die sich mit Hexahydrophenthiazin beschäftigten, waren *Fusco* und *Palazzo*<sup>4</sup>, die nach den Angaben von *Culvenor* arbeiteten und aus Hexahydrophenthiazin eine Monobenzoylverbindung vom Schmp. 124° und deren S-Dioxyd vom Schmp. 158 bis 159° erhielten. Von beiden Derivaten werden N-Werte angegeben. Ohne experimentelle Angaben wurde das vom Hexahydrophenthiazin abgeleitete Sulfoxid erwähnt.

*Cauquil* und *Casadevall*<sup>5</sup> nahmen die Arbeiten am Hexahydrophenthiazin nochmals auf. Es konnte mit Palladium nicht zu Phenthiazin dehydriert werden, wohl aber mit Schwefel. Die Autoren stellten weiterhin aus Hexahydrophenthiazin und 1 Mol Dimethylsulfat ein 10-Methyl-hexahydrophenthiazin vom Sdp.<sub>1</sub> 175° her, für das eine stimmende N-Analyse angegeben wurde und das bei der Dehydrierung mit Schwefel ebenfalls Phenthiazin gab. Endlich wurde aus dem Hydrochlorid des 4-Brom-2-amino-thiophenols mit Cyclohexenoxyd und KOH in Alkohol das Bromhexahydrophenthiazin II synthetisiert. Diese Verbindung wurde



(II)

mit 1 Mol Dimethylsulfat in eine ölige N-Methylverbindung verwandelt, die aber mit Butyllithium nur das Ausgangsprodukt zurückgab.

Bei diesem Stande der Literatur schien alles in bester Ordnung zu sein. Als wir aber Hexahydrophenthiazin für weitere Umsetzungen verwendeten, ließen die Analysen der Reaktionsprodukte Zweifel aufkommen. Wir ließen daher das Hexahydrophenthiazin von *Culvenor* analysieren und fanden Werte, die nicht zur Formel C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NS, sondern zu C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ONS stimmten, was durch die Sauerstoffbestimmung erhärtet wurde.

<sup>3</sup> G. *Cauquil*, H. *Barrera* und R. *Barrera*, Bull. soc. chim. France 1950, 1276.

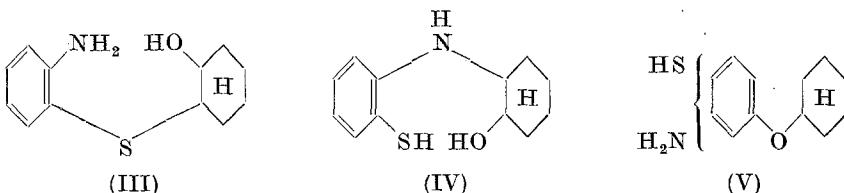
<sup>4</sup> R. *Fusco* und G. *Palazzo*, Gazz. chim. ital. 81, 735 (1951).

<sup>5</sup> G. *Cauquil* und A. *Casadevall*, Bull. soc. chim. France 1955, 768.

Daher beschäftigten wir uns eingehender mit dem „Hexahydrophenthiazin“ und konnten bestätigen, daß nach den in der Literatur genannten Methoden die Verbindung vom Schmp. 81° entsteht. Diese konnten wir auch, wenngleich in etwas geringerer Ausbeute, durch Umsetzung von o,o'-Dianilindisulfid mit Cyclohexenoxyd oder o-Chlor-cyclohexanol erhalten. Hiebei muß also das Disulfid unter teilweiser Oxydation zum o-Aminothiophenol hydriert worden sein.

Das Hydrochlorid des „Hexahydrophenthiazins“ schmolz nicht bei 124°, sondern bei 142° und lieferte auf  $C_{12}H_{17}ONS \cdot HCl$  stimmende Analysen.

Nach den Analysenwerten kommen für das vermeintliche „Hexahydrophenthiazin“ der Literatur die Formeln III, IV und, wenngleich unwahrscheinlich, V in Betracht.



Nach Zerewitinoff lassen sich zwei aktive H-Atome bei Raumtemperatur, ein drittes Atom bei 100° mit hinreichender Genauigkeit nachweisen, was ebenfalls Formel I ausschließt, doch eine Entscheidung zwischen III bis V nicht gestattet.

Intensive Rotfärbung nach Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol zeigt die Gegenwart einer primären Aminogruppe. Diese konnte auch mit Dukes Reagens<sup>6</sup> nachgewiesen, eine sekundäre Aminogruppe ausgeschlossen werden. Dies führt zur Ausschließung von Formel IV.

Zur weiteren Sicherung der Ergebnisse wurde die IR-Spektroskopie herangezogen\*. In Tabelle I sind für die Formeln III bis V die Erwartungsbereiche der charakteristischen Banden angeführt. Diese stellen Mittelwerte der Frequenzbereiche nach Bellamy<sup>7</sup> dar. Diesen erwarteten Werten wurden die tatsächlich beobachteten Wellenzahlen der Absorptionsmaxima gegenübergestellt.

Zu den Formeln III und IV ist festzustellen, daß die Bande der unassoziierten OH-Gruppe in der Nähe von 3620 K scharf zu erwarten ist. Gefunden wurde aber in verd. Lösungen eine Bande in der Nähe von 3550 K mit großer Halbwertsbreite, die schlecht zu lokalisieren ist. Die Bande ist auch in der Schmelze als Schulter zu erkennen. Durch Verdünnen der Lösungen von 0,1 n auf 0,001 n wird die Bande nicht

<sup>6</sup> F. R. Duke, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 17, 196 (1945).

\* Spektren im 3- $\mu$ - bzw. 6- $\mu$ -Gebiet siehe Abb. 1 und 2, Seite 310.

<sup>7</sup> L. J. Bellamy, UR-Spektr. u. chem. Konst. Steinkopff. 1955.

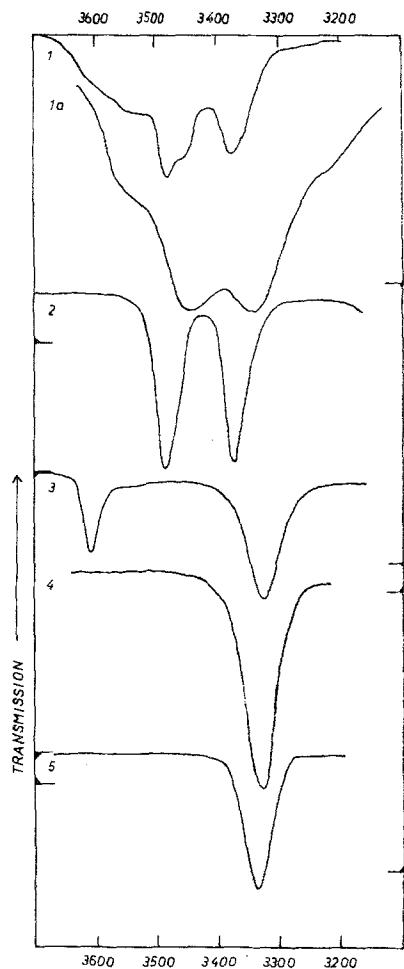


Abb. 1.

Kurve 1: 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid (III)  
0,01 M/l  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $d = 5,04 \text{ mm}$ .  
1a: Schmelze  $\sim 100^\circ$ , kapillare Schicht.

Kurve 2: 2-Chlor-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid (VIII)  
0,01 M/l  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $d = 10,02 \text{ mm}$ .

Kurve 3: 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-p-nitro-benzamidophenyl-sulfid (VI)  
0,001 M/l  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $d = 25,20 \text{ mm}$ .

0,544 M/l  $\text{CHCl}_3$ -Lösung,  $d = 0,112 \text{ mm}$ .  
Nicht gezeichnet.

Nicht gezeichnet.

0,051 M/l  $\text{CHCl}_3$ -Lösung,  $d = 0,112 \text{ mm}$ .

Kurve 4: 2-p-Nitro-benzoyloxy-cyclohexyl-2-p-nitro-benzamidophenyl-sulfid (VII)  
0,063 M/l  $\text{CHCl}_3$ -Lösung,  $d = 1,00 \text{ mm}$ .

0,061 M/l  $\text{CHCl}_3$ -Lösung,  $d = 0,112 \text{ mm}$ .

Kurve 5: 2-Chlor-cyclohexyl-2-p-nitro-benzamidophenyl-sulfid  
0,001 M/l  $\text{CCl}_4$ -Lösung,  $d = 25,20 \text{ mm}$ .

0,20 M/l  $\text{CHCl}_3$ -Lösung,  $d = 0,112 \text{ mm}$ .

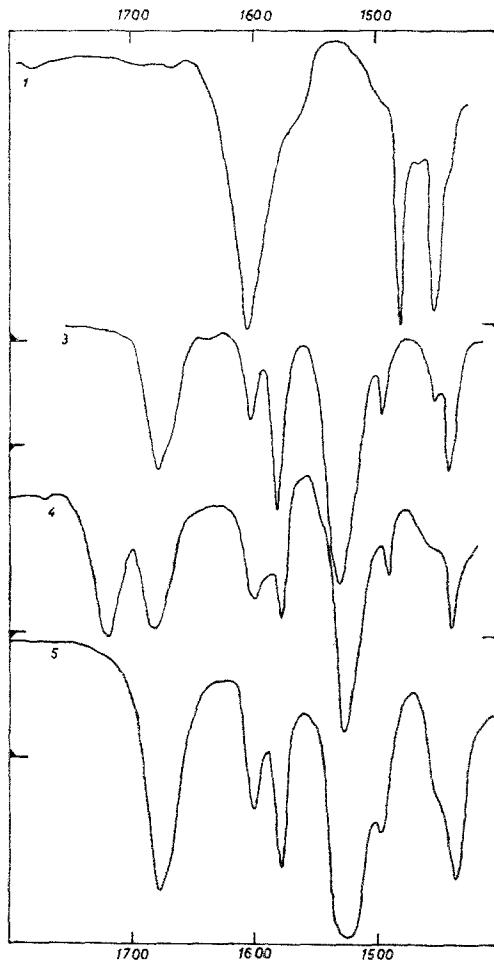


Abb. 2.

schärfer. Aus diesem Verhalten kann auf eine intramolekulare Assoziation geschlossen werden. Nach Bellamy ist der Bereich für intramolekulare Einzelbrücken zwischen 3450 bis 3570 K anzunehmen. Weiters treten

Tabelle 1. IR-Spektren der Verbindung vom Schmp. 81°

	Formel III	Formel IV	Formel V
$\nu\text{-OH}$	~ 3600 K	~ 3600 K	—
$\nu\text{-NH}_2$	~ 3500 K ~ 3400 K	— ~ 3400 K	~ 3500 K ~ 3400 K
$\nu\text{-SH}$	—	~ 2500 K	~ 2500 K
$\delta\text{-NH}_2$	~ 1625 K	—	~ 1625 K
Gefunden wurde	Deutung		
~ 3550 K (sehr breit) 3480 K (3450 K) Schulter 3375 K 1604 K	$\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ 10^{-3} \text{ M/L} \\ \text{CHCl}_3 \\ 0,55 \text{ M/L} \end{array} \right\}$	intramolekular assoziiertes $\nu\text{-OH}$ $\nu\text{-NH}_2$ assymetrisch $\nu\text{-NH}_2$ symmetrisch $\delta\text{-NH}_2 + \nu\text{-C=C}$ aromatisch	—

in verdünnter Lösung bei 3485 und 3380 K zwei mittelstarke Banden auf, wovon die erstere an ihrer langwelligen Seite bei ~ 3450 K eine Schulter trägt. Über diese Schulter können wir im gegenwärtigen Stand der Untersuchungen noch keine Aussage machen. Jedoch fehlt sie im Spektrum des Chlorierungsproduktes der Verbindung vom Schmp. 81° ebenso wie die breite Bande bei ~ 3550 K. Im flüssigen Zustand tritt nur ein Bandenpaar bei 3450 und 3345 K auf. Ein Vergleich mit den  $\text{NH}_2$ -Schwingungen von Anilin in  $\text{CCl}_4$ -Lösung — 3481 und 3395 K — sowie im homogenen Zustand — 3432 und 3353 K<sup>8</sup> — zeigt, daß sowohl in Lösung wie im flüssigen Zustand die beiden Bandenpaare vergleichbar liegen.

Es kann daher angenommen werden, daß dem Reaktionsprodukt vom Schmp. 81° die Formel III eines *2-Hydroxy-cyclohexyl-2-amino-phenyl-sulfids* zukommt. Gestützt wird diese Auffassung durch das Fehlen einer SH-Absorption in der Nähe von 2550 K und durch nachfolgende Untersuchungen im 6- $\mu$ -Gebiet.

Im 6- $\mu$ -Gebiet sind in Benzolderivaten im Bereich von 1625 bis 1475 K drei Banden von variabler Intensität zu erwarten, deren erste bei zirka 1600 K zu liegen pflegt. Im Bereich von 1650 bis 1590 K soll außerdem die  $\text{NH}_2$ -Deformationsschwingung als mittlere bis starke Bande auftreten. Es gibt jedoch Fälle, in denen die  $\delta\text{-NH}_2$ -Schwingung von der 1600-K-Benzolbande nicht getrennt erscheint, wie z. B. im o-Chlor-anilin die Bande 1613 K<sup>7</sup>. Tatsächlich wurde im fraglichen Bereich nur eine starke Bande bei 1604 K gefunden mit einer Schulter an der langwelligen Seite der Bande bei 1562 K. Diese Schulter entspricht wohl der zweiten C=C-Aromatenbande.

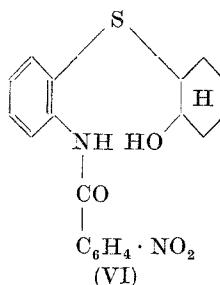
<sup>8</sup> H. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell und E. Utterback, J. Chem. Physics 20, 145 (1952).

Die obigen Ergebnisse werden noch durch das Verhalten verschiedener Derivate der Verbindung vom Schmp. 81° erhärtet. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Xylollösung entsteht eine Mono-p-nitrobenzoylverbindung, in Pyridin dagegen eine Di-p-nitrobenzoylverbindung.

In Tabelle 2 sind die Banden eingetragen, die im IR für die beiden Mononitrobenzoylverbindungen zu erwarten sind, die sich von der Formel III durch jeweilige Substitution am NH oder OH ableiten lassen. Ihnen werden die gefundenen Werte gegenübergestellt. Das Auftreten der Bande bei 3604 K, die nur als OH-Bande gedeutet werden kann, und das nur einer NH-Bande bei 3321 K, endlich die Lage  $\nu\text{-C=O}$  bei 1677 K lassen für die Mono-p-nitrobenzoylverbindung nur die Formel VI zu.

Tabelle 2. IR-Spektren der Mono-p-nitrobenzoylverbindung VI

Zu erwartende Banden	Gefunden wurde	Deutung
OH      ~ 3600 K	3604 K	$\nu\text{-OH}$
NH <sub>2</sub> { ~ 3500 K		
NH      { ~ 3400 K		
CO-Ester ~ 1720 K	3321 K	$\nu\text{-NH}$
CO-Amid ~ 1680 K in verd. Lsg.		
1655 K in fest. Zstd.	1677 K	$\nu\text{-C=O-Amid}$
	{ CCl <sub>4</sub> 10 <sup>-3</sup> M/L	
	{ CHCl <sub>3</sub> 5 · 10 <sup>-2</sup> M/L	

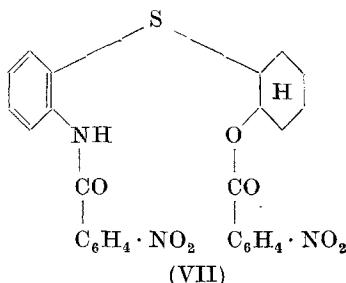


In Tabelle 3 werden für die Di-p-nitrobenzoylverbindung VII, die sich von der Formel III ableiten muß, die im IR zu erwartenden Banden den gefundenen gegenübergestellt.

Tabelle 3. IR-Spektren der Di-p-nitrobenzoylverbindung VII

Zu erwartende Banden	Gefunden wurde	Deutung
NH      ~ 3400 K	3325 K	$\nu\text{-NH}$
C=O-Ester ~ 1720 K	1720 K	$\nu\text{-C=O-Ester}$
C=O-Amid ~ 1680 K in verd. Lsg.	1681 K	$\nu\text{-C=O-Amid}$
~ 1655 K in fest. Zstd.		
	{ CHCl <sub>3</sub> 6 · 10 <sup>-2</sup> M/L	

Das Verschwinden der  $\nu\text{-OH}$ -Bande und das Auftreten einer  $\nu\text{-C=O}$ -Esterbande bei 1720 erhärtet auch die Bandenzuordnung bei den Verbindungen VI und III.

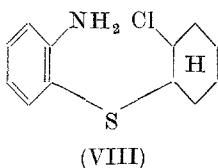


Die von *Fusco* und *Palazzo*<sup>4</sup> aus der Verbindung vom Schmp. 81° hergestellte Benzoylverbindung haben wir einer Untersuchung im IR unterzogen. Es wurden folgende wesentliche Banden gefunden: Eine Bande bei 3608 K, die wir einer freien OH-Valenzschwingung zuschreiben; eine weitere bei 3347 K, die einer NH-Valenzschwingung zugeordnet wird, und schließlich bei 1672 K eine Bande, die als Valenzschwingung der C=O-Gruppe in einer Amidbindung vorliegen muß. Die Verbindung ist demnach 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-benzoylamido-phenyl-sulfid. Die durch Oxydation erhaltene Verbindung ist 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-benzoylamido-phenylsulfon. *Fusco* und *Palazzo* haben ihre N-Analysen falsch gedeutet und falsche Formeln abgeleitet.

Auch das „Bromhexahydrophenthiazin“ (II) von *Cauquil* und *Casadevall*<sup>5</sup> ist nach unseren Mikroanalysen aus der Literatur zu streichen. Es ist in Wirklichkeit 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-amino-4-bromphenyl-sulfid.

Zu den Angaben von *Cauquill* und *Casadevall*<sup>5</sup> über ihr „N-Methyl-hexahydrophenthiazin“ und „N-Methyl-bromhexahydrophenthiazin“, die sie durch Umsetzung mit 1 Mol Dimethylsulfat erhielten, können wir auf Grund eigener Versuche vorderhand nur sagen, daß die Formeln der genannten Autoren falsch sind. Die bei der Methylierung entstandenen Öle sind Gemische. Darauf deutet bereits die Tatsache, daß es *Cauquil* und Mitarbeiter nicht gelang, kristallisierte Salze zu gewinnen. Das IR-Spektrum des Produktes aus 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid und Dimethylsulfat unterstreicht diese Behauptung; doch ist die weitere Untersuchung der Reaktion noch nicht abgeschlossen.

Endlich wurde von uns 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid mit Thionylchlorid in 2-Chlorcyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid (VIII) verwandelt. Da die Verbindung vorderhand ein Öl ist, können wir ihre Einheitlichkeit trotz stimmender Analyse nicht sicher behaupten. Es gelang aber, mit p-Nitrobenzoylchlorid zum einheitlichen 2-Chlorcyclohexyl-2-p-nitrobenzamidophenyl-sulfid vom Schmp. 140 bis 141° zu kommen.



Verbindung VIII zeigt in  $\text{CCl}_4$ -Lösung —  $10^{-2}$  M/L — im  $3\text{-}\mu$ -Gebiet zwei Banden bei 3480 und 3370 K, die eindeutig auf eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe hinweisen. Beim p-Nitrobenzoylieren verschwindet eine Bande und es tritt nur eine einzige bei 3333 K auf, während in der  $6\text{-}\mu$ -Region die  $\nu\text{-C=O}$ -Amidbande bei 1674 K in Chloroformlösung vorhanden ist. Zugleich mit der Sicherung der angegebenen Struktur für VIII und deren p-Nitrobenzoylderivat bestätigen ihre IR-Spektren aber auch die vorangegangenen Untersuchungen und passen zwanglos zur Formel III für das vermeintliche „Hexahydrophenthiazin“.

In der vorliegenden Arbeit wurde auf die sterische Anordnung der Substituenten am Cyclohexanring nicht eingegangen. Bis auf diesen einzigen Punkt sind alle Fragen bereinigt.

Über die von den genannten Autoren beschriebenen weiteren Verbindungen werden wir demnächst berichten. Es sei vorweggenommen, daß auch das „Dihydrobenzthiazin“ von Culvenor in Wirklichkeit  $\beta$ -Hydroxyäthyl-2-aminophenyl-sulfid ist.

### Experimenteller Teil

#### *2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid (III)*

a) 5,0 g Cyclohexenoxyd, 6,38 g o-Aminothiophenol und eine Lösung von 2,86 g KOH in 50 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen mit 200 ml Wasser versetzt. Hellbraune Flocken nach 20 Stdn. abgesaugt, getrocknet und aus Petroläther und aus Xylool umkristallisiert. Ausbeute 90% d. Th.; farblose Nadeln, Schmp. 81°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ONS}$ .

Ber. C 64,53, H 7,67, N 6,27, S 14,36, O 7,16.  
Gef. C 64,33, 64,33, H 7,54, 7,66, N 6,28, 6,22, S 14,45, 14,37, O 7,18, 7,19.  
Akt. H (Zerevitinoff): Ber. 20° 0,90, 100° 1,35.  
Gef. 20° 0,81, 100° 1,16.

b) 11,2 g Zinksalz des o-Aminothiophenols in einer Lösung von 4,4 g KOH in 50 ml Äthanol mit 7,0 g Cyclohexenoxyd 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen vom Bodenkörper filtriert, Lösung mit Wasser verdünnt und die Fällung abgesaugt und getrocknet. Im Säbelkolben destilliert bei 0,1 Torr und 220° ein gelbes Öl, das kristallisiert und aus Petroläther und aus Xylool umkristallisiert wurde. Ausbeute 40% d. Th., Schmp. 81°.

c) 30,0 g o,o'-Dianilindisulfid, 17,7 g Cyclohexenoxyd und eine Lösung von 10,2 g KOH in 150 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und wie bei a) weiter verarbeitet. Ausbeute 67% d. Th.

d) 15,7 g Zinksalz des o-Aminothiophenols, 13,5 g o-Chlorcyclohexanol in einer Lösung von 11,6 g KOH in 132 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Weitere Aufarbeitung wie bei b) gab 40% d. Th.

e) 7,1 g o,o'-Dianilindisulfid, 5,8 g o-Chlorcyclohexanol und eine Lösung von 4,8 g KOH in 90 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung nach a) gab 66% d. Th.

*Hydrochlorid:* 5,0 g Base in wenig Äthanol mit äthanol. HCl kongosauer. Im Eisschrank Kristalle; aus Äthanol umkristallisiert Schmp. 142°. Zur Analyse bei 78° und 10 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{17}ONS \cdot HCl$ . Ber. C 55,48, H 6,98, O 6,16, Cl 13,65.  
Gef. C 55,62, 55,52, H 7,01, 7,01, O 6,17, 6,33, Cl 13,63, 13,63.

### 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-p-nitrobenzamidophenyl-sulfid (VI)

1,0 g 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid, 0,83 g p-Nitrobenzoylchlorid und 10 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt, bis HCl-Entwicklung beendet. Nach dem Abkühlen Kristalle, die aus Xylol umkristallisiert wurden. Schmp. 137°.

$C_{19}H_{20}O_4N_2S$ . Ber. C 61,27, H 5,41, N 7,52, O 17,18.  
Gef. C 61,31, 61,36, H 5,35, 5,30, N 7,54, 7,35, O 17,20, 17,11.

### 2-p-Nitro-benzoyloxy-cyclohexyl-2-p-nitro-benzamidophenyl-sulfid (VII)

1,0 g 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid, 1,7 g p-Nitrobenzoylchlorid und 10 ml Pyridin 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen mit Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure versetzt. Fällung mehrmals aus Xylol umkristallisiert. Schmp. 180°.

$C_{24}H_{23}O_7N_3S$ . Ber. C 59,88, H 4,45, N 8,06.  
Gef. C 59,65, 59,57, H 4,45, 4,64, N 7,93, 7,86.

### 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-benzamidophenyl-sulfid

Nach den Angaben von Fusco und Palazzo<sup>4</sup>: 4,6 g 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid in 46 ml Wasser und 46 ml Dioxan wurden anteilsweise mit 7,0 g Benzoylchlorid und verd. Natronlauge zur Erhaltung alkal. Reaktion versetzt. Durch Zusatz von Wasser gefälltes Produkt wurde aus 75%igem Äthanol mehrmals umkristallisiert. Schmp. 123°.

$C_{19}H_{21}O_2NS$ . Ber. C 69,69, H 6,46, S 9,79, O 9,77.  
Gef. C 69,62, 69,56, H 6,54, 6,45, S 9,73, 9,59, O 9,88, 9,76.

### 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-benzamidophenyl-sulfon

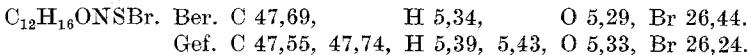
1,3 g voriger Verbindung in 17 ml Eisessig mit 1,0 g 30%igem  $H_2O_2$  versetzt, 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und mit Wasser verdünnt. 1,44 g Fällung 2mal aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 157 bis 158°.

Zur Analyse bei 78° und 10 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.

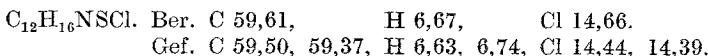
$C_{19}H_{21}O_4NS$ . Ber. C 63,49, H 5,89, S 8,92, O 17,81.  
Gef. C 63,87, 63,67, H 5,90, 6,02, S 8,89, 8,98, O 17,94, 18,05.

*2-Hydroxy-cyclohexyl-2-amino-4-brom-phenyl-sulfid (II)*

Nach den Angaben von Cauguil<sup>5</sup>, die experimentell stimmen, hergestellt. Schmp. 100°. Zur Analyse bei 78° und 10 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

*2-Chlor-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid (VIII)*

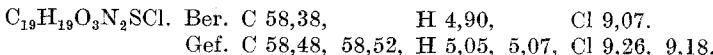
2,0 g 2-Hydroxy-cyclohexyl-2-aminophenyl-sulfid in 25 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit Eis-Kochsalz gekühlt und unter Röhren langsam mit 1,7 g Thionylchlorid versetzt. Langsam auf Raumtemp. gebracht und 12 Stdn. stehen. Im Vak. eindampfen, mit Sodalösung versetzt und ausgeäthert. Äther mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trocknen und eindampfen und Rückstand im Vak. bei 80° trocknen. Ausbeute 1,6 g eines hellgelben Öles.



Bei der Destillation der Verbindung bei 0,005 Torr und einer Luftbad-temp. von 120 bis 130° Zersetzung.

*2-Chlor-cyclohexyl-2-p-nitro-benzamidophenyl-sulfid*

1,6 g obiger Verbindung in 20 ml Xylool mit 1,23 g p-Nitrobenzoylchlorid 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis HCl-Entwicklung aufhört. Im Vak. eingedampft; Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 1,0 g. Schmp. 140 bis 141°. Zur Analyse bei 78° und 10 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.



Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer 12 C/112 mit CaF<sub>2</sub>-Optik aufgenommen. Die Messungen wurden im 3-μ-Gebiet in CCl<sub>4</sub>-Lösung, meistens in mehreren Verdünnungen und nur, wenn die geringe Löslichkeit die Verwendung von CCl<sub>4</sub> ausschloß, in CHCl<sub>3</sub> vorgenommen. Die Aufnahmen im 6-μ-Gebiet erfolgten durchwegs in CHCl<sub>3</sub>. Die Wellenzahlen sind bei hinreichend scharfen Banden mit einer geschätzten Genauigkeit von ± 3 K bis 3000 K und von ± 1 K bis 1700 K anzunehmen.

Wir danken Herrn *K. Wiltschke* für die Aufnahme der IR-Spektren.

Sämtliche Analysen wurden von den Herren Dr. *W. Padowetz* und *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des I. Chemischen Universitätsinstitutes ausgeführt.

Der Chemischen Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.