

III

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Übersicht	2
Literatur zu Kapitel 1	4
2.3 Dihydro-1.4-Oxathiine	6
Synthese	6
Oxidation der 2.3-Dihydro-1.4-oxathiine	11
Literatur zu Kapitel 2	15
2.3-Dihydro-1.4-dithiine	16
Kondensation des linearen Additionsproduktes aus 2-Mercaptopentanon-3 und Äthylensulfid zum 2.3-Di- hydro-5-methyl-6-äthyl-1.4-dithiin	24
Strukturbeweise für das 2.3-Dihydro-5-methyl-6-äthyl- 1.4-dithiin	26
Darstellung von 2.3-Dihydro-5-methyl-6-äthyl-1.4-dithiin auf Basis von 2-Brompentanon-(3) und 1.2-Dimercaptoäthan	
IR-Spektrum	27
NMR-Spektrum	27
Mono- und dialkylierte 2.3-Dihydro-1.4-dithiine aus α -Halogenketonen und 1.2-Dimercaptoäthan	28
2.3-Dihydro-1.4-dithiine aus α -Chloracetessigsäure- äthylester und 1.2-Dimercaptoäthan	31
Literatur zu Kapitel 3	34
Thiomorpholinsynthesen und Reaktionsverhalten unsub- stituierter Thiomorpholin-1.1-dioxide	37
Einleitung	37
Hydrierung von 5.6-Dihydro-4H-1.4-thiazinen mit Natriumborhydrid	39
Hydrierung von 5.6-Dihydro-4H-1.4-thiazinen mit Ameisen- säure	40

IV

Synthesen für Äthylenimin	41
5.6-Dihydro-4H-1.4-thiazine und Thiomorpholine	43
Thiomorpholine auf Basis von Mercaptoketonen und Aziridinen	43
Thiomorpholine auf Basis von Ketonen bzw. Aldehyden, Schwefel und Äthylenimin	46
Selenomorpholine auf Basis von Ketonen, Äthylenimin und Selen	51
Thiomorpholinsynthesen ohne Anwendung von Aziridinen	51
Zusammenfassende Diskussion zur Frage der Thiomorpholinsynthesen ohne Anwendung von Aziridinen	54
5.6-Dihydro-4H-1.4-thiazine aus N-Acetyl- β -chloräthylamin und α -Mercaptoketonen	55
Synthese des unsubstituierten Thiomorpholins	58
1.4-Thioxan-1.1-dioxid durch Oxidation von Thiodiglykol unter Alkali-Katalyse	64
Umsetzungen von 1.4-Thioxan-1.1-dioxid mit Aminen	65
Umsetzung von 1.4-Thioxan-1.1-dioxid mit Hydrazin (Darstellung von 4-Amino-thiomorpholin-1.1-dioxid)	73
Literatur zu Kapitel 4	75
Thiomorpholinderivate	86
Einleitung	86
3-Cyano-thiomorpholine und Perhydro-3-cyano-thiazolo-thiazine	87
Reaktionsverhalten der 3-Cyano-thiomorpholine bzw. der Perhydro-3-cyano-thiazolo-thiazine	91
Alkylsubstituierte Thiomorpholin-1-oxide und -1.1-dioxide	92
Reaktionen mit 2-Methyl-3-äthylthiomorpholin-1-oxid und 2-Methyl-3-äthylthiomorpholin-1.1-dioxid	98
Mannichbasen der Thiomorpholine	104
5-Triazin-Derivate der Thiomorpholine	107

Acylierung von Thiomorpholinen	123
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Carbonsäurehalogeniden	123
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Carbonsäureestern	128
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Carbonsäureanhydriden	130
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Phosgen	132
Acylierung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Harnstoff	134
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Dicarbonsäuredichloriden	136
Sulfonamide durch Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Sulfonsäurehalogeniden	137
N-Alkylthiomorpholine	138
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Alkylchloriden	138
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Alkylhalogeniden unter Druck	142
Darstellung von N-Alkylthiomorpholinen durch die Leuckart-Wallach-Reaktion	145
Umsetzung von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin mit Dialkylsulfaten	146
Quartäre Thiomorpholiniumsalze	147
Quartäre Ammoniumverbindungen ausgehend von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin und Estern starker Mineralsäuren	148
Quartäre Ammoniumverbindungen ausgehend von 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholin und Alkylhalogeniden	149
Quartäre Ammoniumverbindungen ausgehend von 2-Methyl-3-äthyl-4-alkyl-thiomorpholinen	150

VI

S-Alkylverbindungen des 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholins	152
Trennung der Isomeren des 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpho- lins	153
Physikalische Eigenschaften der getrennten Isomeren des 2-Methyl-3-äthyl-thiomorpholins	154
Reaktionen der getrennten Isomeren des 2-Methyl-3- äthyl-thiomorpholins	155
Literatur zu Kapitel 5	162