

Über die gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Ketone

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. ASINGER¹⁾

Aus dem Justus-von-Liebig-Institut für organische Chemie
der Universität Halle-Wittenberg

Wirken gemeinsam feingepulverter elementarer Schwefel und gasförmiges Ammoniak auf Ketone (z. B. Cyclohexanon, Methyläthylketon, Diäthylketon und Homologe bzw. bestimmte funktionelle Derivate solcher Ketone) ein, so werden bereits bei Normaldruck und Raumtemperatur, aber auch bei niedrigen Temperaturen, unter Wärmeentwicklung und Bildung von einem Mol Wasser/Mol Keton auf 2 Mole Keton ein Mol Ammoniak und ein Grammatom Schwefel aufgenommen. Die Reaktionsprodukte sind entweder feste, gut kristallisierte Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkt (z. B. aus Cyclohexanon) oder wasserunlösliche Öle mit konstantem Siedepunkt. Sie geben gut kristallisierte Pikrate und Styphnate, die sich zu ihrer Charakterisierung eignen.

Bemerkenswert bei dieser neuen Reaktion ist, daß praktisch der gesamte in Reaktion getretene Schwefel in der sich bildenden Verbindung vorhanden ist. Im Reaktionswasser findet sich eine kleine Menge Ammonopolysulfid.

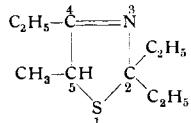
Die Bruttoreaktion läßt sich am Beispiel des Diäthylketons, das aus verschiedenen Gründen hier gewählt wird, wie folgt formulieren:



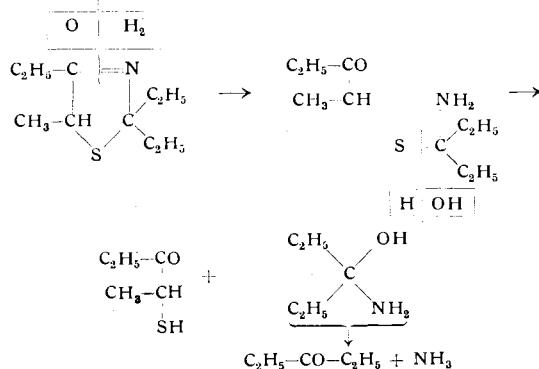
Die Verbindungen besitzen keinen aktiven Wasserstoff, der Stickstoff ist weder quaternierbar noch acylierbar. Demnach liegt der Schwefel in einer Thioäther-Bindung vor, der Stickstoff ist in Form einer Azomethin-Gruppe vorhanden.

Tatsächlich lassen sich die derart zugänglichen Verbindungen mit verd. Säuren hydrolysieren. Es treten drei primäre Spaltprodukte auf: ein Mol Ammoniak, ein Mol des als Ausgangsmaterial verwendeten Ketons und ein Mol α -Mercaptoketon. Aus dem Umsetzungsergebnis des Diäthylketons bildet sich z. B. neben Diäthylketon und Ammoniak 2-Mercaptopentanon-(3). Die Hydrolysereaktion ist leicht bei Zimmertemperatur oder auch bei tiefen Temperaturen umkehrbar.

Leitet man z. B. in ein äquimolares Gemisch aus 2-Mercaptopentanon-(3) und Pentanon-(3) gasförmiges Ammoniak ein, so werden glatt und rasch 2 Mole Wasser abgespalten, und es bildet sich eine Verbindung, die mit der aus Diäthylketon, elementarem Schwefel und Ammoniak entstehenden identisch ist. Aus diesem Verhalten ergibt sich die Zusammensetzung der neuen Verbindung als 2,2,4-Triäthyl-5-methylthiazolin- Δ ,3,4.



Bei der Säurebehandlung dieses Thiazolins wird die Azomethin-Gruppe aufgespalten. Das eine Keto- und Amino-Gruppe enthaltende Spaltprodukt kann nicht gefaßt werden und zerfällt sofort weiter in Keton, Mercaptoketon und Ammoniak.



Man kann außer Pentanon-(3) viele andere aliphatische Ketone und auch aliphatische wie aromatische Aldehyde mit wenigen Ausnahmen zur Kombination mit α -Mercaptoketonen und Ammoniak verwenden. Auf diese Weise lassen sich die mannigfaltigsten Derivate des Thiazolins- Δ ,3,4 leicht darstellen.

Die Hydrolyse der Thiazoline- Δ ,3,4 kann ohne vorherige Isolierung in reiner Form vorgenommen werden und stellt daher einen einfachen Weg zur Herstellung beliebig großer Mengen gewisser α -Mercaptoketone dar.

¹⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 68, 377 [1956].

Aus Diäthylketon kann durch Abtrennung des bei der Reaktion nicht umgesetzten und bei der Hydrolyse entstandenen Ketons vom Mercaptoketon durch die Laugelöslichkeit des letzteren und Wiedereinsetzen des ersteren mit ausgezeichneten Ausbeuten 2-Mercaptopentanon-(3) erhalten werden. Der elementare Schwefel kann also auf diese Weise direkt in Ketone unter Bildung von α -Mercaptoketonen eingeführt werden.

Die Reaktion Schwefel + Keton \rightleftharpoons Oxyepithio-Verbindung \rightleftharpoons Mercaptoketon kann mit guten Ausbeuten umgekehrt werden. Versetzt man z. B. 2-Mercaptopentanon-(3) mit der molaren Menge n-Butylamin, so tritt bereits bei Raumtemperatur eine Umsetzung ein, erkennbar an der allmählichen Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches. Beim Ansäuern des in Äther aufgenommenen Reaktionsproduktes scheidet sich elementarer Schwefel aus, und das Diäthylketon wird zurückgebildet. Die Arbeitsschritte sind noch im Gange. Über Einzelheiten des Reaktionsmechanismus und über den Verlauf der Reaktion bei den verschiedenen Ketonen werden wir in Kürze an anderer Stelle berichten.

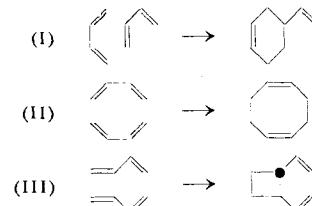
Eingegangen am 3. Mai 1956 [Z 326]

Über den Mechanismus der Butadien-Dimerisation zum 8-Ring

Von Dr. E. VOGEL

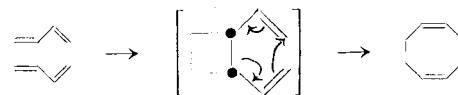
Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Bei der thermischen Dimerisation des Butadiens in Gegenwart von Inhibitoren der Kettenpolymerisation entsteht bei 120 °C nach der Diensynthese (I) überwiegend 1-Vinylcyclohexen-3. Ein zweites, höher siedendes Butadien-Dimeres wurde schon von Lebedew festgestellt und ist nach K. Ziegler und W. Wilms¹⁾ cis-cis-Cyclooctadien-1,5 (II). Diese Autoren wiesen ferner nach, daß die Bildung des 8-Rings bei höherer Temperatur sehr begünstigt ist. Die 4-Ring-Bildung (III), wurde von H. W. B. Reed²⁾ entdeckt, dem es gelang, trans-1,2-Divinylcyclobutan zu isolieren.

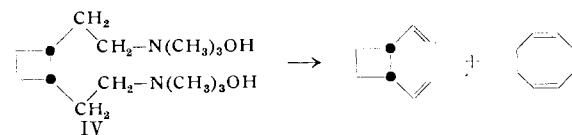


Die 8-Ring-Bildung wurde bisher als 1,4-1,4-Addition von zwei Molekülen Butadien formuliert. Experimentelle Befunde über die Dimerisation des Butadiens und Chloroprens³⁾ lassen indessen noch eine andere Deutung des Reaktionsverlaufs zu, worauf wir kürzlich in einem Vortragsreferat⁴⁾ hingewiesen haben.

In 1,2-1,2-Addition soll intermediär cis-1,2-Divinylcyclobutan entstehen, das sich unter den Reaktionsbedingungen in cis-cis-Cyclooctadien-1,5 umlagert.



Um diesen Mechanismus experimentell zu prüfen, versuchten wir das cis-1,2-Divinylcyclobutan zu synthetisieren. Ausgehend vom Bicyclo(4,2,0)octen-3⁵⁾ wurde in mehrstufiger Reaktionsfolge die quartäre Ammoniumbase (IV) dargestellt. Diese Base ergibt bei der thermischen Zersetzung im Vakuum ein Kohlenwasserstoffgemisch, das seinem IR-Spektrum zufolge aus vergleichbaren Mengen des erwarteten cis-1,2-Divinylcyclobutans und dessen Umlagerungsprodukt, dem cis-cis-Cyclooctadien-1,5, besteht. Das IR-Spektrum des Gemisches zeigt starke Absorption bei 10,1 und 11 μ (Vinyl-Gruppen) und enthält charakteristische Banden des cis-cis-Cyclooctadien-1,5.



¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 567, 1-43 [1950].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 685.

³⁾ J. G. T. Brown, J. D. Rose u. J. L. Simonsen, J. chem. Soc. [London] 1944, 101; R. E. Foster u. R. S. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 70, 2303 [1948]; A. C. Cope u. W. R. Schmitz, ebenda 72, 3056 [1950].

⁴⁾ Vortrag gehalten in Marburg-L. am 16. Dezember 1955; vgl. diese Ztschr. 68, 189 [1956].

⁵⁾ K. Alder u. H. A. Dörrmann, Chem. Ber. 87, 1492 [1954].