

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

76. JAHRGANG

NR. 4 · SEITE 157–196

21. FEBRUAR 1964

## Aliphatische Thioketone [1]

von PROF. DR. ROLAND MAYER, DIPLOM.-CHEM. J. MORGENSTERN  
UND DIPLOM.-CHEM. J. FABIAN

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT DRESDEN

*Die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Synthese aliphatischer Thioketone werden an Hand eigener Arbeiten kritisch betrachtet; neue leistungsfähige Darstellungsmethoden werden mitgeteilt, und charakteristische Eigenschaften der Thioketone beschrieben.*

### I. Einleitung

### II. Darstellung aliphatischer Thioketone

1. Aus Ketonen und Phosphorsulfiden oder Magnesiumbromid-hydrogensulfid
2. Aus Ketonen und Schwefelwasserstoff
  - a) Mit sauren Katalysatoren
  - b) Mit basischen Katalysatoren
3. Aus Keton-Abkömmlingen und Schwefelwasserstoff
  - a) Aus Enaminen
  - b) Aus Enoläthern oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chloriden

- c) Aus Azomethinen, Oximen oder Phenylhydrazenen
- d) Aus Ketalen

4. Pyrolyse und Photolyse schwefelhaltiger Verbindungen
5. Decarboxylierung von  $\beta$ -Thionocarbonsäuren
6. Spezielle Verfahren

### III. Physikalische Eigenschaften aliphatischer Thioketone

### IV. Chemische Eigenschaften aliphatischer Thioketone

1. Reaktionen mit nucleophilen Agentien
2. Reaktionen mit elektrophilen Agentien

### V. Zusammenfassung

### I. Einleitung

Monomere aliphatische Thioketone [1] [2] sind im Gegensatz zu den aromatischen nur spärlich untersucht worden, weil bis vor kurzem allgemeine Darstellungsmethoden fehlten und einige Arbeitskreise des üblichen, durchdringenden Geruchs wegen gezwungen waren, die begonnenen Untersuchungen abzubrechen. Als besonders erschwerend aber erwiesen sich zahlreiche widersprüchliche und fehlerhafte Angaben in der Literatur.

In dieser Zusammenfassung sollen der gegenwärtige Stand der Arbeiten umrissen, Syntheseverfahren kritisch gesichtet und, soweit heute schon möglich, Fehler in der Literatur beseitigt sowie charakteristische Eigenschaften der aliphatischen Thioketone beschrieben werden.

[1] 27. Mitteilung über Schwefelheterocyclen und Vorstufen; 26. Mitteilung: R. Mayer u. J. Jentzsch, J. prakt. Chem., im Druck.

[2] Die tautomere Thioenol-Form bleibt bei der Bezeichnung der Verbindungen unberücksichtigt.

### II. Darstellung aliphatischer Thioketone

#### 1. Aus Ketonen und Phosphorsulfiden oder Magnesiumbromid-hydrogensulfid

Ein früher häufig benutztes und als Standardmethode für den Austausch von  $C=O$  gegen  $C=S$  angesehenes Verfahren war die Einwirkung von Phosphorsulfiden ( $P_2S_3$ ,  $P_4S_{10}$ ) auf Carbonyl-Verbindungen, wobei man mit oder ohne Lösungsmittel und bei niederen oder höheren Temperaturen arbeitete. Zur allgemeinen Herstellung monomerer aliphatischer Thioketone ist dieses Verfahren aber ungeeignet, da zahlreiche Nebenreaktionen ablaufen.

Einige Autoren berichteten jedoch, bei der Umsetzung von Dipropylketon [3], Diisobutylketon [3], Menthon [4], Fen-

[3] A. J. Kretow u. J. F. Komissarow, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 5 (67), 388 (1935).

[4] N. Speranski, J. russ. physik.-chem. Ges. 38, 1346 (1906); Chem. Zbl. 1907, I, 1746.

chon [5] und Perfluor-4-heptanon [6] nach diesem Verfahren monomere Thioketone erhalten zu haben. Über angebliche dimere Thioketone [3, 7, 8] vgl. [9], über das Verhalten von Perfluor-cyclobutanon gegenüber  $P_4S_{10}$  vergleiche [10].

Auch im  $MgBrSH$  glaubte man [11], einen universellen Schwefelüberträger für Carbonylgruppen gefunden zu haben, doch eignet sich – wie wir nach umfangreichen Versuchen feststellen mußten – diese Methode nicht zur Herstellung unkonjugierter aliphatischer Thioketone. Aus cyclischen Ketonen entsteht auch nicht die Spur eines Thioketons.

## 2. Aus Ketonen und Schwefelwasserstoff

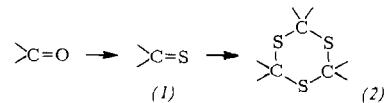
Während Aldehyde im allgemeinen gegenüber Schwefelwasserstoff reaktionsfreudig sind, bleiben Ketone in Abwesenheit katalysierender Zusätze nahezu unverändert [12, 13]. Lediglich eine Verfärbung des Ketons [12, 14] und eine Geruchsänderung [12, 14, 15] deuten auf Spuren von Thioketon und anderen schwefelhaltigen Verbindungen. Nur bei Ketonen mit positivierenden Substituenten [16, 16a] oder unter einem Druck von 65 bis 8500 atm [17] findet eine Umsetzung statt, bei der aber keine Thioketone, sondern geminale Olthiole oder geminale Dithiole entstehen.

Nach Zusatz von Katalysatoren resultieren jedoch Thioketone. Abgesehen von einem amerikanischen Patent [18], nach dem Schwefelwasserstoff bei 450 °C an einem Aluminiumoxyd-Kontakt mit Ketonen zu Thioketonen reagiert, und beispielsweise Diisobutylthioketon aus Diisobutylketon herzustellen ist, arbeitet man in der Regel bei niederen Temperaturen und läßt entweder Schwefelwasserstoff auf Ketone im sauren Milieu (bisher vorzugsweise in einer mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung) oder bei Gegenwart von Aminen einwirken.

- [5] C. N. R. Rao u. R. Venkataraghavan, Spectrochim. Acta 18, 541 (1962).
- [6] E. G. Howard u. Wm. J. Middleton, US.-Pat. 2970173 (1961); Chem. Abstr. 55, 14311 (1961).
- [7] J. Wislicenus, Z. Chem. 12, 324 (1869); W. Spring, Bull. Soc. chim. France, Mém. 40 (2), 67 (1883); Bull. Acad. roy. Méd. Belgique 5 (3), 236 (1883); W. Autenrieth, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 373 (1887).
- [8] E. Fromm u. E. Baumann, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1035 (1889).
- [9] H. Böhme, H. Pfeiffer u. E. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 900 (1942).
- [10] D. C. England, Angew. Chem. 74, 726 (1962).
- [11] Q. Mingoia, Gazz. chim. ital. 55, 713 (1925); 56, 839 (1926).
- [12] R. W. Borgeson u. J. A. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. 51, 1453 (1929).
- [13] E. Baumann u. E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 895 (1895).
- [14] R. Mayer u. J. Morgenstern, unveröffentlicht.
- [15] W. E. Barch, US.-Pat. 2594379 (1952); Chem. Zbl. 1953, 1900.
- [16] J. F. Harris, J. org. Chemistry 25, 2259 (1960).
- [16a] T. J. Kealy, US-Pat. 3069397 (1962); Chem. Abstr. 59, 1489 (1963).
- [17] T. L. Cairns, G. L. Evans, A. W. Larchar u. B. C. McKusick, J. Amer. chem. Soc. 74, 3982 (1952).
- [18] D. E. Winkler u. S. A. Ballard, US.-Pat. 2437985 (1948); Chem. Abstr. 43, 349 (1949).

## a) Mit sauren Katalysatoren

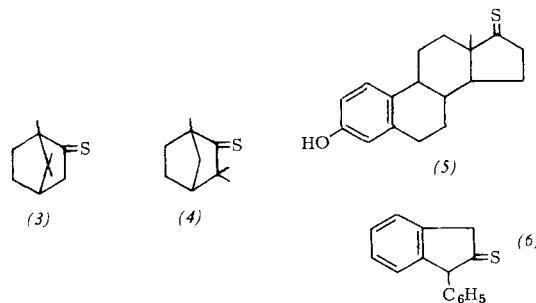
Diese von Fromm und Baumann [8] eingeführte Methode liefert vorwiegend 1,3,5-Trithiane (2), also trimere Thioketone.



So entsteht aus Aceton trimeres Thioaceton [8, 9, 19-21], während das Monomere (auf Grund des widerwärtigen Geruchs) nur vermutet wurde [20]. Wir haben kürzlich [22] monomeres Thioaceton nach einem anderen Verfahren bei der Spaltung des Diäthylketals mit  $H_2S$  erstmalig in Substanz isoliert. Der Geruch dieses instabilen roten [23] Öles ist tatsächlich kaum zu beschreiben. Unserer Meinung nach können bei den früheren Versuchen nur Spuren davon oder das geminale Dithiol aufgetreten sein, da das monomere Thioketon unter den angewandten Bedingungen instabil ist. Methyläthylketon verhält sich dem Aceton analog: Hauptprodukt ist das trimere Thioketon [24, 25].

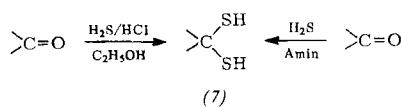
Höhere aliphatische Ketone, wie Methylhexylketon oder Methylpentadecylketon, scheinen sich mit  $H_2S$  im sauren Gebiet nicht in Thioketone oder deren Trimere umzuwandeln [13], doch sollte man dies gelegentlich überprüfen, da wir nach anderen Verfahren ähnliche Thione darstellen konnten [22]. Thiocampher (3) [26, 27], Thiosenchan (4) [28], Thioöstron (5) [29], 1-Phenylindan-2-thion (6) [30] und  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Triphenyl-thioaceton [30] sind dagegen mit  $H_2S$  und sauren Katalysatoren aus den entsprechenden Ketonen zugänglich.

Widersprüchlich ist die Literatur über monocyclische Thioketone: Die ersten Versuche zur Herstellung führten beim

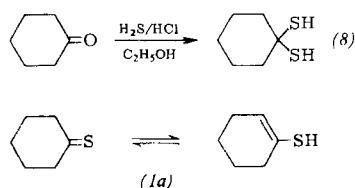


- [19] W. J. C. de Kok, J. J. Leendertse u. H. I. Waterman, Chem. Weekbl. 37, 617 (1940); Chem. Zbl. 1941, I, 2792.
- [20] E. Baumann u. E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2592 (1889).
- [21] S. Kambara, N. Yamazaki u. R. Niinomi, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. 54, 673 (1951); Chem. Abstr. 47, 7248 (1953).
- [22] H. Berthold, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1963; R. Mayer u. H. Berthold, Chem. Ber. 96, 3096 (1963).
- [23] Nicht violett, vgl. [13].
- [24] F. Leteur, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 136, 1459 (1903); Chem. Zbl. 1903, II, 281.
- [25] H. Brintzinger u. H. W. Ziegler, Chem. Ber. 81, 380 (1948).
- [26] P. C. Ray, Nature (London) 134, 1010 (1934); Chem. Zbl. 1935, I, 1557.
- [27] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 12, 647 (1935); Chem. Zbl. 1936, I, 4916.
- [28] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 14, 214 (1937); Chem. Zbl. 1937, II, 4320.
- [29] R. M. Dodson u. P. B. Sollman, US.-Pat. 2840577 (1958); Chem. Abstr. 53, 453 (1959).
- [30] E. Campagne u. B. E. Edwards, J. org. Chemistry 27, 3760 (1962).

Cyclopentanon [31], Cyclohexanon [31] und beim 4-Methylcyclohexanon [31] zu den Trimeren. Diese Umwandlung hat man neuerdings auch beim Cycloheptanon beobachtet [30] [\*]. Nach Sen [32, 33] (vgl. [26]) sollen aber bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon und Menthon in mit Chlorwasserstoff gesättigter äthanolischer Lösung monomere Thioketone entstehen, die durch Analyse und Derivate glaubhaft gemacht wurden. Als Nebenprodukte wurden bei den Ketonen mit fünf- und sechsgliedrigem Ring die Trimeren und bei der Menthon-Umsetzung Dimenthensulfid angegeben (vgl. [34]). Bis in die jüngste Zeit [30] ist diese Sensche Methode zur Herstellung monomerer aliphatischer Thioketone oft zitiert und als Standardverfahren beschrieben worden. Tatsächlich ist das Verfahren aber unter den angegebenen Bedingungen zur Herstellung monomerer aliphatischer Thioketone wenig brauchbar, da vorzugsweise geminale Dithiole (7) entstehen.



Eingehend haben wir die Verhältnisse beim Cyclohexanon studiert: Versucht man, nach Sen [33] Cyclohexanthion (1a) aus Cyclohexanon und Schwefelwasserstoff in äthanolischer Salzsäure herzustellen, so entsteht zwar als Hauptprodukt eine übelriechende schwefelhaltige Verbindung, deren IR-Spektrum eine starke SH-Schwingung bei  $2550 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, doch fehlen die für ein Thioenol zu erwartenden  $\text{C}=\text{C}$ - und  $=\text{C}-\text{H}$ -Absorptionen. Zudem weist die Verbindung mit der Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$  ein Mol  $\text{H}_2\text{S}$  mehr auf, als dem Thion (1a) entsprechen würde. Durch Vergleich mit der von uns nach anderen Verfahren erhaltenen authentischen Verbindung und durch Folgereaktionen konnten wir das Produkt als 1,1-Dimercaptocyclohexan (8) charakterisieren [35].

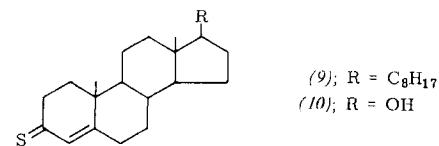


Da aus (8) in einigen Fällen die gleichen Folgeprodukte entstehen wie aus (1a), und da (8) insbesondere auch die zur Charakterisierung von (1a) verwendeten Reaktionen gibt [36], bleibt offen, ob Sen ein reines Thioketon isoliert hatte. Während Janssen die Reinheit des nach der Senschen Methode erhaltenen Cyclohexanthions auf Grund spektroskopischer Befunde in Frage stellt [37], spricht Rosengren eine niedriger siedende Fraktion als reines Thioketon an [38].

Eine säurekatalysierte Dithiol-Bildung ist übrigens bereits früher erwähnt [40], aber erst wesentlich spä-

- [31] E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 2090 (1927).
- [\*] Über eine interessante Spaltreaktion beim Pulegon vgl. [31].
- [32] D. C. Sen, Sci. and Cult. 1, 582 (1936); Chem. Zbl. 1936, II, 972.
- [33] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 13, 268 (1936); Chem. Zbl. 1936, II, 3414.
- [34] E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3661 (1908).
- [35] J. Jentsch, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1963.
- [36] R. Mayer u. J. Fabian, unveröffentlicht.
- [37] M. J. Janssen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 464 (1960).
- [38] Kj. Rosengren, Acta chem. scand. 16, 1401 (1962).

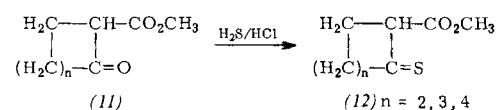
ter durch die Isolierung von 1,3-Diphenylpropan-2,2-dithiol [30, 39], 1,3-Dichlorpropan-2,2-dithiol [41] und weiteren Dithioolen [42] experimentell bestätigt worden. Während Monochloraceton [9, 25, 43] und  $\beta$ -Diketone [44] anders reagieren, sind nach dieser Methode auch



ungesättigte Thioketone, wie  $\Delta^4$ -Cholesten-3-thion (9) [45] und  $17\beta$ -Hydroxy- $\Delta^4$ -androst-3-thion (10) [46], sowie  $\beta$ -Thionocarbonsäure-ester [47–55] und -amide [56] zugänglich.

Nach Mitra [49] wird Thioacetessigester in 85-proz. Ausbeute durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte alkoholische Lösung von Acetessigester hergestellt.

Unser Arbeitskreis hat sich in letzter Zeit besonders eingehend mit der Überführung der  $\beta$ -Ketocarbonsäureester in  $\beta$ -Thionocarbonsäureester beschäftigt und die Chemie dieser Verbindungen studiert. Wir berichten darüber an anderer Stelle [52, 53] und wollen hier nur



erwähnen, daß sich cyclische  $\beta$ -Ketocarbonsäureester (11) mit Schwefelwasserstoff im sauren Gebiet besonders leicht in die Thionocarbonsäureester (12) überführen lassen.

- [39] G. A. Berchtold, B. E. Edwards, E. Campaigne u. M. Carmack, J. Amer. chem. Soc. 81, 3148 (1959).
- [40] W. A. Lazier u. F. K. Signaigo, US.-Pat. 2402639 (1946).
- [41] R. Gottfried, Diplomarbeit, Technische Hochschule Dresden, 1961.
- [42] B. Magnusson, Acta chem. scand. 17, 273 (1963).
- [43] H. Böhme u. E. Schneider, Chem. Ber. 82, 208 (1949).
- [44] A. Brändström, Ark. Kemi 3, 41 (1951); Chem. Abstr. 45, 7574 (1951); A. Fredga u. A. Brändström, Ark. Kemi 1, 197 (1949); Chem. Abstr. 44, 3898 (1950); A. Fredga u. A. Brändström, Ark. Kemi, Mineralog. Geol., Ser. B 26, 5 (1948); Chem. Abstr. 44, 7243 (1950); E. Fromm u. P. Ziersch, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3599 (1906); F. Leteur, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 133, 48 (1901).
- [45] R. Bourdon, Bull. Soc. chim. France 1958, 722.
- [46] F. A. Kincl, Chem. Ber. 93, 1043 (1960).
- [47] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 15, 31 (1938); Chem. Zbl. 1938, II, 1577.
- [48] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 10, 491 (1933); Chem. Zbl. 1934, I, 1185.
- [49] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 10, 71 (1933); Chem. Zbl. 1933, II, 1335.
- [50] K. Chandra, N. K. Chakrabarty u. S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 19, 139 (1942); Chem. Abstr. 38, 4951 (1944).
- [51] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 15, 129 (1938); Chem. Zbl. 1938, II, 3390.
- [52] R. Mayer u. S. Bleisch, unveröffentlicht; R. Mayer u. P. Barthel, Chem. Ber. 93, 428 (1960).
- [53] R. Mayer u. G. Wenschuh, unveröffentlicht.
- [54] Ch. F. Ferraro, J. J. Draney u. M. Cefola, J. Amer. chem. Soc. 75, 1206 (1953).
- [55] P. Raoul u. J. Vialle, Bull. Soc. chim. France 1959, 1670.

## b) Mit basischen Katalysatoren

Die Bildung der geminalen Dithiole (7) ist auch im basischen Medium außerordentlich begünstigt [57]. Wir konnten für diese interessante Verbindungsklasse eine einfache, allgemeine und sehr ergiebige Synthese ausarbeiten, nach der Ketone bei 0 bis 20 °C mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Aminen in einem polaren Lösungsmittel umgesetzt werden [58].

Auch basische Ketone wie N-Methylpiperidon reagieren mit Schwefelwasserstoff nicht zu Thioketonen, sondern zu geminalen Dithiolen [59]. Dagegen fallen beim Cycloheptanon, Methylcyclohexylketon und einigen anderen Ketonen in mäßiger Ausbeute auch Thioketone an [57, 60]. Ob diese als Primär- oder Sekundärprodukte zu werten sind, ließ sich bisher nicht entscheiden. Acetylaceton liefert bei der Einwirkung von H<sub>2</sub>S in Gegenwart von Morpholin das Monothio-acetylacetone, das teilweise als Thioenol vorliegt [57].

Nach unseren bisherigen Erfahrungen sind diese basenkatalysierten Reaktionen wohl für die Gewinnung von geminalen Dithiolen, nicht aber von Thionen geeignet.

Auch Ammoniumpolysulfid vermag aliphatische Ketone nicht in Thioketone zu überführen, auch dann nicht, wenn man zusätzlich Schwefelwasserstoff einleitet; vielmehr entstehen Tetrathiane (13) und Pentathiepane (14) [61] oder Reduktionsprodukte [17, 62, 63].

Auch der sich sonst leicht bildende Thiocampher (3) entsteht mit Ammoniumpolysulfid nicht, wie früher beschrieben [64], direkt, sondern (stark verunreinigt) sekundär durch Pyrolyse [63, 65, 66]. Gleiches gilt vom Thiofenchon (4) [66].



## 3. Aus Keton-Abkömmlingen und Schwefelwasserstoff

### a) Aus Enaminen

Die in jüngster Zeit [67] publizierte Synthese von monomerem Cyclohexanthion und Cyclopentanthion aus den entsprechenden Enaminen und H<sub>2</sub>S konnte nicht be-

[56] J. Goerdeler u. W. Mittler, Chem. Ber. 96, 944 (1963).

[57] R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke u. J. Jentzsch, Angew. Chem. 75, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 370 (1963); dort Literatur über ältere Arbeiten.

[58] J. Jentzsch, J. Fabian u. R. Mayer, Chem. Ber. 95, 1764 (1962).

[59] H. Barrera u. R. E. Lyle, J. org. Chemistry 27, 641 (1962).

[60] G. Hiller, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden, 1963.

[61] C. Willgerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2467 (1887); F. Asinger u. M. Thiel, Angew. Chem. 70, 667 (1958); A. Fredga, Acta chem. scand. 12, 891 (1958); B. Magnusson, ibid. 13, 1031 (1959).

[62] C. Böttlinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 486 (1885); Y. Yukawa u. Y. Kishi, Mem. Inst. sci. ind. Res., Osaka Univ. 8, 163 (1951); J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. 72, 371 (1951); Chem. Abstr. 46, 7061 (1952).

[63] H. Wuyts, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 863 (1903).

[64] W. Schlebusch, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 591 (1870).

[65] J. Houben u. H. Doescher, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 3503 (1906).

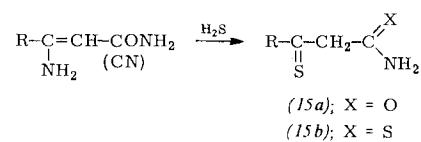
[66] E. Rimini, Gazz. chim. ital. 39, II, 196 (1909); Chem. Zbl. 1909, II, 1646.

[67] Y. Nomura u. Y. Takeuchi, Bull. chem. Soc. Japan 33, 1743 (1960); Sci. Pap. Coll. gen. Educat., Univ. Tokyo 11, 183 (1961); Chem. Abstr. 58, 4433 (1963).

stätigt werden [58, 68, 69]. Es bilden sich, wie aus Enaminen anderer Ketone [69], geminale Dithiole (7) [57].

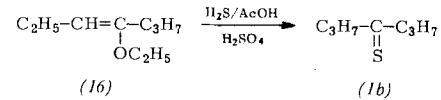
Andererseits sind jedoch Thiocarbonyl-Verbindungen aus einigen  $\alpha$ -substituierten Enaminen zugänglich. So wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Cyclopenten-1-yl-morpholin [70] und anschließende Zersetzung mit H<sub>2</sub>S  $\alpha$ -Acetyl-cyclopentanthion isoliert und durch Folgereaktionen charakterisiert [36].

Auch auf die Darstellung von  $\beta$ -Thionocarbonsäure-estern [52],  $\beta$ -Thionocarbonsäureamiden (15a) [56] und  $\beta$ -Thiono-thiocarbonsäureamiden (15b) [71] sei in diesem Zusammenhang verwiesen.

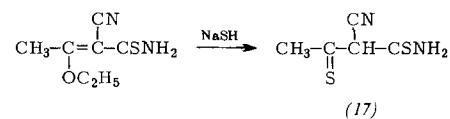


### b) Aus Enoläthern oder $\alpha,\beta$ -ungesättigten Chloriden

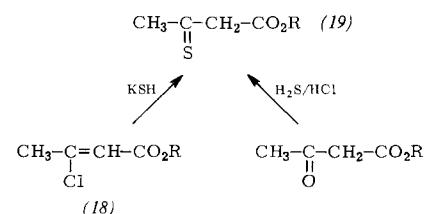
Wie wir neuerdings fanden, lassen sich Enoläther in Eisessig bei Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure zu Thioketonen zersetzen [22]. So wurde beispielsweise Dipropylthioketon (16) in 30-proz. Ausbeute aus 4-Äthoxy-3-hepten (16) erhalten.



Im alkalischen Medium ist eine derartige Umsetzung bisher nur zur Synthese eines  $\alpha$ -Cyano- $\beta$ -thiono-thiocarbonsäureamids (17) angewendet worden [72].



Im Unterschied zu den Enoläthern sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Chloride keine geeigneten Ausgangsstoffe zur Synthese aliphatischer Thioketone. Die aus  $\beta$ -Chlor-crotonäure-estern (18) und Alkalihydrogensulfiden dargestellten



[68] C. Djerassi u. B. Tursch, J. org. Chemistry 27, 1041 (1962).

[69] M. Demuynck u. J. Vialle, Bull. Soc. chim. France 1962, 2126.

[70] S. Hünig, E. Benzing u. E. Lücke, Chem. Ber. 90, 2833 (1957).

[71] J. F. Cavalla, J. chem. Soc. (London) 1962, 4664.

[72] M. A. McCall, J. org. Chemistry 27, 2433 (1962).

Thioacetessigester (19) [73–75] werden heute besser aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern nach dem erwähnten Mitraschen Verfahren gewonnen.

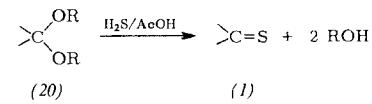
### c) Aus Azomethinen, Oximen oder Phenylhydrazen

Was für Enamine gesagt wurde, gilt sinngemäß auch für Azomethine. Obwohl Diarylthioketone [76] und Thioacetophenon [42] aus Azomethinen mit Schwefelwasserstoff zugänglich sind, versagt das Verfahren in der aliphatischen Reihe. Die bisher eingesetzten Ketimine lieferten geminale Dithiole [42, 77]. Nur Campher, dessen geminales Dithiol unbekannt ist, ließ sich so in Thiocampher überführen [78].

Für Oxime und Phenylhydrazone ist bis heute keine Spaltung zu Thioketonen oder geminalen Dithiolen bekannt geworden, obwohl zahlreiche Versuche unternommen wurden [vgl. 79].

### d) Aus Ketalen

In unserem Arbeitskreis wurde kürzlich gefunden [22], daß monomere Thioketone – insbesondere auch die bisher in reiner Form unbekannten niederen aliphatischen Thioketone – in durchschnittlich 50-proz. Ausbeute unter milden Bedingungen dargestellt werden können, wenn man Ketale (20) – vorzugsweise die aus Orthoameisensäure-äthylester und den entsprechenden Ketonen leicht erhältlichen Diäthylketale – mit Schwefelwasserstoff im sauren Medium spaltet.



Entweder arbeitet man in Gegenwart sehr geringer Mengen saurer Katalysatoren ( $\text{ZnCl}_2$ , anorganische Säuren) mit oder ohne Lösungsmittel, oder in einer wasserfreien organischen Säure. Zweckmäßig setzt man in beiden Fällen etwas Hydrochinon als Stabilisator zu. Dieses Verfahren ist allen bisher erwähnten weit überlegen. Der schon bei Raumtemperatur freiwerdende Alkohol wird im Vakuum oder – bei weniger empfindlichen Thioketonen – unter Normaldruck ständig aus dem Gleichgewicht abdestilliert. Mit Glykolen gebildete cyclische Ketale sind wegen des höheren Siedepunktes der Glykole als Ausgangsstoffe weniger geeignet.

## 4. Pyrolyse und Photolyse schwefelhaltiger Verbindungen

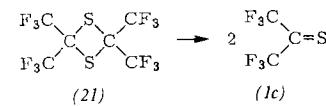
In Analogie zu den Sauerstoff-Derivaten sollten sich die sehr leicht aus Thionen, geminalen Dithiolen oder Ketonen und  $\text{H}_2\text{S}$  im sauren Milieu zugänglichen Trithiane

- [73] H. Scheibler u. W. Bube, Ber. dtsch. chem. Ges. 48, 1445 (1915).
- [74] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 8, 471 (1931); Chem. Zbl. 1931, II, 3329.
- [75] H. Scheibler, H. T. Topouzada u. H. A. Schulze, J. prakt. Chem. (2) 124, 1 (1930).
- [76] W. Fehrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2844 (1887); G. Reddelein u. H. Danilof, ibid. 54, 3132 (1921).
- [77] B. Magnusson, Acta chem. scand. 16, 1536 (1962).
- [78] T. Tukamoto, J. pharmac. Soc. Japan 59, 37 (1939); Chem. Zbl. 1939, II, 4246.
- [79] T. L. Cairns, A. W. Larcher u. B. C. McKusick, J. org. Chemistry 18, 748 (1953).

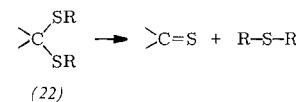
(2) zu Thioketonen (1) spalten (depolymerisieren) lassen. Bis heute ist aber in der aliphatischen Reihe kein derartiger Fall bekannt, da die Systeme (2) entweder sehr beständig sind oder nur unter so drastischen Bedingungen zerfallen, unter denen auch die Thione (1) instabil sind oder andere Reaktionen eingehen [8, 9, 31]. Am ehesten befriedigt noch die Pyrolyse von Aryl-alkyl-thioketonen [13]: Während trimeres Thioaceton im Vakuum unzersetzt destilliert [8], zerfällt das trimere Thioacetophenon schon oberhalb des Schmelzpunktes in das Monomere und andere Produkte.

Trimere Diarylthioketone sind offensichtlich unbekannt. Die unterschiedliche Pyrolyse-Beständigkeit verschiedener trimerer Thioketone hat Schönberg untersucht [80].

Interessanterweise ließ sich ein dimeres Thioketon, das Perfluortetramethyl-1,3-dithietan (21), durch Pyrolyse bei 600 °C teilweise in das Monomere (1c) überführen [6].

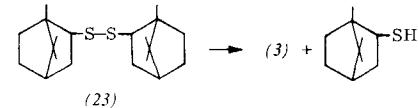


Unbefriedigend verläuft die Pyrolyse einfacher aliphatischer S,S'-Dialkyl-gem.-dithiole (22) [20].



Gelegentlich konnte man das pyrolytische Verfahren zur Gewinnung aromatischer Thioketone benutzen, wenngleich stets Nebenreaktionen auftraten [81, 82]. Auch die relativ beständigen aliphatischen Monosulfide [\*] liefern bei der Pyrolyse bisher in keinem Fall definierte Thioketone.

Obwohl Disulfide thermolabiler als Monosulfide sind, ließ sich noch kein Verfahren für die Gewinnung aliphatischer Thioketone durch Pyrolyse der Disulfide entwickeln. Nur Dibornyldisulfid (23) [63–66, 83] wandelt sich pyrolytisch in stark verunreinigten Thiocampher (3) um.



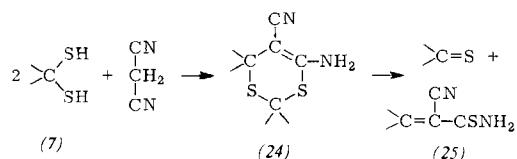
Offenbar verläuft diese Disulfid-Spaltung homolytisch [84]. Nach der Photolyse verschiedener Disulfide waren spektroskopisch monomere aliphatische Thioaldehyde und Thioketone nachweisbar [38, 85, 86].

Alle Pyrolyseverfahren zur Herstellung aliphatischer Thioketone sollten eigentlich unter Bedingungen ablaufen, unter

- [80] A. Schönberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 195 (1929).
- [81] A. Schönberg u. O. Schütz, Liebigs Ann. Chem. 454, 47 (1927); Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2322 (1929).
- [82] A. Schönberg, O. Schütz, V. Bruckner u. J. Peter, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2550 (1929).
- [\*] Zur Spaltung der Diarylsulfide vgl. [82].
- [83] J. Haraszti, J. prakt. Chem. (2) 149, 301 (1937).
- [84] W. E. Lyons, Nature (London) 162, 1004 (1948); W. H. C. Rueggenberg, J. Chernack, I. M. Rose u. E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 70, 2292 (1948); M. S. Kharasch, W. Nudenberg u. T. H. Meltzer, J. org. Chemistry 18, 1233 (1953); S. F. Birch, T. V. Cullum u. R. A. Dean, J. Instn. Petroleum Technologists 39, 206 (1953).
- [85] Kj. Rosengren, Acta chem. scand. 16, 2284 (1962).
- [86] P. V. Laakso, Suomen Kemistilehti 13, 8 (1940); Chem. Zbl. 1940, II, 1709.

denen die Thione möglichst stabil sind und nicht mit anderen Spaltprodukten Sekundärreaktionen eingehen. Das bereitet aber, wie wir gesehen haben, bei den Trithianen, einfachen S,S'-Dialkyl-gem.-dithiolen, Monosulfiden und Disulfiden größte Schwierigkeiten. Am einfachsten wäre die Abspaltung gasförmigen Schwefelwasserstoffs aus den heute sehr einfach zugänglichen geminalen Dithiolen (7). Dieses Verfahren ist aber bisher präparativ nicht brauchbar, da ein Schwefelwasserstoff-Acceptor fehlt, der das Gleichgewicht verschiebt, ohne das Thion anzugreifen. Lediglich fluorhaltige Dithiole (und Olthiole) wurden bisher auf diesem Wege umgesetzt [16a].

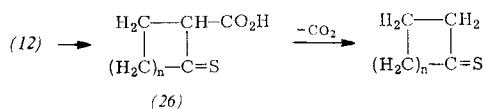
Wir haben daher einen präparativ einfachen Umweg gewählt, der sich hervorragend bewährt hat und nach dem wir vor allem monomere cyclische Thione in etwa 60-proz. Ausbeute herstellen: Das geminale Dithiol (7) wird zunächst mit Malodinitril zu einem Addukt (24)



umgesetzt, das dann oberhalb seines Schmelzpunktes in abdestillierendes Thioketon und ein als Rückstand verbleibendes Thioamid (25) zerfällt [87].

## 5. Decarboxylierung von $\beta$ -Thionocarbonsäuren

Wie erwähnt, sind  $\beta$ -Thionocarbonsäureester (12) aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern (11) und Schwefelwasserstoff im sauren Milieu glatt zugänglich. Durch vorsichtige Hydrolyse entstehen die freien Säuren (26).



Obwohl man bei dieser Hydrolyse schon früher Thio-ketone als Nebenprodukte vermutet hatte [52, 75, 88], konnten wir diese erst kürzlich [53] eindeutig nachweisen und durch Decarboxylierung der isolierten  $\beta$ -Thionocarbonsäuren (26) sehr reines und insbesondere von geminalen Dithiolen (7) freies Cyclopentanthion, Cyclohexanthion und Cycloheptanthion darstellen. Die so gewonnenen Thione sind mehrere Tage monomer haltbar.

## 6. Spezielle Verfahren

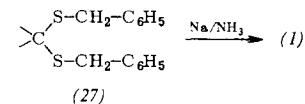
Einige Thiosteroide sind aus den S,S'-Dibenzyl-gem.-dithiolen (27) durch Spaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglich [29,89-91].

[87] R. Mayer u. J. Jentzsch, *Angew. Chem.* 74, 292 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 217 (1962); *J. prakt. Chem.* (4) 18, 211 (1962).

[88] Z. Reyes u. R. M. Silverstein, J. Amer. chem. Soc. 80, 6367 (1958).

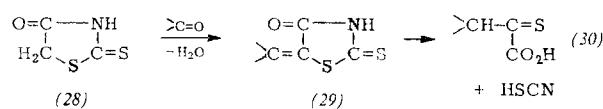
[89] *R. M. Dodson u. P. B. Sollman*, US-Pat. 2753361 (1956); Chem. Zbl. 1959, 1555; US-Pat. 2763669 (1956); Chem. Zbl.

[90] R. M. Dodson u. P. B. Sollman, US.-Pat. 2837539 (1958);



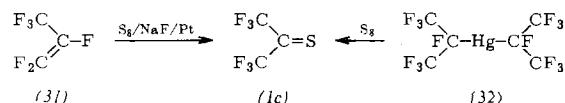
Über entsprechende Versuche an S,S'-disubstituierten gem.-Dithiolen einfacher aliphatischer Ketone liegen bisher keine Angaben vor, doch wurde bei der Spaltung eines Tetrathians (13) unter ähnlichen Bedingungen ein geminales Dithiol isoliert [92].

Ebenfalls von speziellem Interesse ist die alkalische Hydrolyse der durch Kondensation von Rhodanin (28) mit Aldehyden oder Ketonen erhältlichen Verbindungen (29), bei der Thiobrenztraubensäure-Derivate (30) entstehen [93–96].



Abschließend sei die Einwirkung von elementarem Schwefel auf organische Verbindungen erwähnt, da Schwefel prinzipiell Methylengruppen in Thiocarbonylgruppen zu überführen vermag. Allerdings werden unter den erforderlichen drastischen Bedingungen die einmal entstandenen Thione meist rasch dehydriert. Zu brauchbaren präparativen Resultaten kommt man daher nur, wenn das Thion nicht enolisieren und damit weiterreagieren kann und einigermaßen beständig gegen Dehydrierung ist. So kann man beispielsweise in der aromatischen Reihe Diphenylmethan mit elementarem Schwefel in 30-proz. Ausbeute in Thiobenzophenon überführen.

Aliphatische Thione lassen sich so nicht herstellen; jedoch konnte man Hexafluorthioaceton (*1c*) durch Schwefelung von Hexafluorpropen (*31*) [6] oder Bis-(heptafluorisopropyl)-quecksilber (*32*) [6, 97] gewinnen.



### III. Physikalische Eigenschaften aliphatischer Thioketone

In Tabelle 1 sind alle bisher bekannten Thioketone und verwandten Verbindungen aufgeführt.

Die Stabilität der Thione ist sehr unterschiedlich; während beispielsweise Dipropylthioketon [22] und Thiocampher (3) [14] über Wochen haltbar sind, ver-

[92] B. Magnusson, *Acta chem. scand.* 16, 772 (1962).

[93] *E. Campagne*, Chem. Reviews 39, 20 (1946); *E. Campagne* u. *R. E. Cline*, J. org. Chemistry 21, 32 (1956).

[94] N. Campbell u. J. E. McKail, J. chem. Soc. (London) 1948, 1251; dort weitere Zitate; G. G. Allan, D. Maclean u. G. T. Newbold, ibid. 1952, 5053.

[95] O. E. Emerson, US.-Pat. 2863915 (1958); Chem. Zbl. 1961 16658.

[96] W. I. Maimind u. A. Ja. Berlin, J. allg. Chem. (russ.) 20, (82) 1626 (1950); Chem. Zbl. 1955, 6957.

[97] *W. J. Middleton, E. G. Howard u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc.* 83, 2589 (1961).

Tabelle 1. Bisher bekannte monomere aliphatische Thioketone [2].

Thioketon	Darstellung	Fp [ °C]	Kp [ °C/Torr]	nD <sup>20</sup>	Lit.
Thioaceton	Ketal/H <sub>2</sub> S		80/760	1,4690	[22]
Methyläthylthioketon	Ketal/H <sub>2</sub> S		120–124/760	1,4800	[22]
Diäthylthioketon	Ketal/H <sub>2</sub> S		55–65/57	1,4776	[22]
Dipropylthioketon	Ketal/H <sub>2</sub> S		52–62/12	1,4752	[22]
	Keton/P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>		135–150/40		[3]
Diisobutylthioketon	Keton/P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>		105–110/10		[3]
Methylcyclohexylthioketon	Keton/H <sub>2</sub> S/Amin	62/2		1,5158 (25 °C)	[57]
Cyclopentanthion	Ketal/H <sub>2</sub> S		60–67/18		[22]
	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl		86–88/10		[33]
	Pyrolyse		56/11		[87]
Cyclohexanthion	Decarboxyl.		92–95/12	1,5630	[53]
	Ketal/H <sub>2</sub> S		81–84/17	1,5375	[22]
	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl		75/15		[33]
	Pyrolyse		66/16		[38]
2-Methyl-cyclohexanthion	Decarboxyl.		74/11		[87]
Thiomenthon	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl		64–68/28	1,5445	[53]
	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl		95/10		[32]
	Keton/P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		215–216/763		[32]
Thiocampher	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl	145			[4]
	Imin/H <sub>2</sub> S	118			[27]
	Disulfid-Pyrolyse	119	104/15		[78]
		125–130			[63]
1.1'-Bis-thiocampher [*]	Thiocampher	180			[83]
Thiofenchon	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl		92/5		[98]
	Disulfid-Pyrolyse		207–208/734		[28]
Cycloheptanthion	Keton/H <sub>2</sub> S/Amin		62/3	1,5563 (25 °C)	[66]
Androstan-17-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	102–104			[60]
Δ <sup>4</sup> -Androsten-3-on-17-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	140–141			[88]
Δ <sup>4</sup> -Pregnen-3-on-20-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	145			[90]
3β-Hydroxy-Δ <sup>5</sup> -pregnen-20-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	113–115			[90]
3-Hydroxy-Δ <sup>1</sup> ·5(10)-östratrien-17-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	212–213			[29]
3β-Hydroxy-Δ <sup>5</sup> -androsten-17-thion	gem.-Bisbenzyl-thiol	162–163			[91]
Perfluor-thioaceton [**]	Schwefelung	8(?)			[91]
Perfluorheptan-4-thion	Schwefelung		107/760		[97]
1,1,1,3,3,4,4-Heptafluorbutan-2-thion	Keton/P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>		84–8/760		[6]
4-Chlor-heptafluorbutan-2-thion	Schwefelung		20–7/760		[6]
Perfluorhexan-2-thion	Schwefelung				[6]
Perfluorheptan-2-thion	Schwefelung				[6]
Perfluoroctan-2-thion	Schwefelung				[6]
Perfluornonan-2-thion	Schwefelung				[6]
1,1,1,3,3-Pentafluorbutan-2-thion	Schwefelung				[6]
Thioacetylaceton	Keton/H <sub>2</sub> S/Amin	68/14		1,559 (25 °C)	[60]
Thioacetessigsäure-methylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	68–69/12		1,5222 (29,5 °C)	[75]
Thioacetessigsäure-äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	75–80/12			[49]
α-Methyl-thioacetessigsäure-äthylester	α,β-ungesätt. Chlorid/NaSH	77/18		1,5375 (29,5 °C)	[49]
α-Äthyl-thioacetessigsäure-äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	95/10			[47]
α-Isobutyl-thioacetessigsäure-äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	85/14			[48]
α-Benzyl-thioacetessigsäure-methylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	122/5			[47]
Thioacetylmalonsäure-diäthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	120/4			[75]
Thioacetonidcarbonsäure-äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl				[47]
Cyclopentanthion-o-carbonsäure-methylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	73/2		1,5385	[53]
—äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	110/5,5			[50]
Cyclohexanthion-o-carbonsäure-methylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/ HCl	103–105/3		1,5405	[53]

[\*] Im 1.1'-Bis-thiocampher sind zwei Thiocampher-Moleküle an den C-Atomen 1 verknüpft.

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: über weitere fluorhaltige Thioketone siehe [16a].

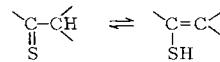
Thioketon	Darstellung	Fp [ °C]	Kp [ °C/Torr]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Lit.
Cyclohexanthion-o-carbonsäure-äthylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/HCl		112/6		[50]
Cycloheptanthion-o-carbonsäure-methylester	Ketoester/H <sub>2</sub> S/HCl		101–102/2,5	1,5315	[53]
Cyclopentanthion-o-carbonsäure	Ester	160			[52]
Cyclohexanthion-o-carbonsäure	Ester	108			[53]
Cycloheptanthion-o-carbonsäure	Ester	154–156			[53]
Phenyl-thiobenztraubensäure	Rhodanin	133–134			[93]
Dimethyl-thiobenztraubensäure	Rhodanin	78,5–79			vgl. [94, 95]
α,α,α'-Triphenyl-thioaceton	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl	90–91			[96]
1-Phenyl-indanon-2-thion	Keton/H <sub>2</sub> S/HCl				[30]
α-Cyano-α-thioacetyl-thioessigsäureamid	Enoläther/NaSH	102–106			[30]
					[72]

ändert sich Thioaceton [22] in wenigen Minuten. Auch die anderen einfachen Thioketone sind nur begrenzt haltbar und polymerisieren nach einiger Zeit, auch in Abwesenheit saurer Katalysatoren.

Bereits früher ist die Instabilität der Thioketone mit einer photochemischen Reaktionsfähigkeit in Zusammenhang gebracht worden [99]. In neuerer Zeit wurde darauf hingewiesen, daß photo-angeregte Carbonyl-Verbindungen und carbonyl-analoge Gruppen als echte Biradikale aufgefaßt werden können [100, 101]. Die niedermolekularen einfachen Thioketone sind meist rote Öle von sehr intensivem, unangenehmem Geruch. Lediglich fester Thiocampher und Thiofenchon riechen schwefelminzartig.

Alle von uns dargestellten Thione lösen sich glatt in unpolaren Lösungsmitteln. Monocyclische Thioketone verändern sich jedoch in den protonisierenden Alkoholen sehr rasch.

Besitzt das Thioketon an einem zur C=S-Gruppe nachbarständigen Kohlenstoff mindestens ein Wasserstoffatom, so ist eine prototrope Tautomerie möglich. Sie



läßt sich spektroskopisch nachweisen [36]: das Thienol-Tautomere ist an den IR-Banden bei 1640 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C</sub>), 2550 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>SH</sub>) und 3020 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>=C-H</sub>) zu erkennen, während das Thioketon-Tautomere durch seine charakteristische Farbe (λ<sub>max</sub> ≈ 500 mμ) auch noch in kleinen Mengen auffällt. So läßt sich zeigen, daß einige Thioketone nahezu vollständig oder gänzlich als Thienole vorliegen, z. B. β-Thionocycloalkan-carbonsäuren (26) und ihre Ester (12) [36], β-Thiono-thiocarbon-säureamide (15) [71, 72], Thiobenztraubensäure-Derivate [93], Cyclohexanthion [36] und α,α,α'-Triphenylthioaceton (6) [30] (die Thienolform ist hier auch durch ihr Kernresonanzspektrum gesichert). Andere Thioketone wie Dipropylthioketon, Methylcyclohexylthioketon und Thiocampher liegen dagegen weitgehend als Thione vor. Bei den aus Ketalen dargestell-

[98] D. C. Sen, Sci. and Cult. 4, 134 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 3552.

[99] G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. 67, 994 (1945).

[100] D. Brück u. G. Scheibe, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 901 (1957).

[101] F. Dörr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 950 (1957).

[102] Vgl. [28], sowie P. C. Ray, Nature (London) 138, 548 (1936); Chem. Zbl. 1937, I, 883. λ<sub>max</sub> (in Benzol): 495 mμ.

ten Cycloalkanthionen läßt sich IR- und UV-spektroskopisch zeigen, daß beim Stehen die Thioketon-Konzentration zugunsten der des Thienols abnimmt.

Die früher iodometrisch bestimmte Zusammensetzung des Tautomeren-Gemisches [33, 103] sollte gelegentlich physiko-chemisch überprüft werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Farbe der Thioketone ist mit einer Verschiebung des Tautomeren-Gleichgewichtes in Zusammenhang gebracht worden [33, 75] und ist auch unter Stickstoff zu beobachten (vgl. dagegen [88]). Die Absorption im sichtbaren Spektralbereich zeigt, daß sich lediglich die Farbintensität ändert [37]; es liegt also eine echte Thermochromie vor.

Die IR-spektroskopische Bestimmung der C=S-Frequenz stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, da sie in einem bandenreichen Spektralbereich liegt. Zudem führt die Enolisierung und Labilität einiger Substanzen zu Komplikationen. Die in der Literatur zwischen 1300 und 1550 cm<sup>-1</sup> angegebenen IR-Banden [104] müssen bezweifelt werden. Nach den heutigen Erfahrungen ist die C=S-Frequenz zwischen 1100 und 1300 cm<sup>-1</sup> zu erwarten [\*], obwohl bisher lediglich die C=S-Valenzschwingung zweier nicht zur Enolisierung fähiger Thioketone bei 1120 cm<sup>-1</sup> (Di-tert.-butylthioketon) [105] und 1180 cm<sup>-1</sup> (Thiofenchon) [5] bekannt geworden ist. Trotz spektroskopischer Vergleiche und Studium des Lösungsmitteleinflusses konnten wir die C=S-Frequenz aliphatischer Thioketone noch nicht eindeutig lokalisieren.

Aliphatische Monothioketone weisen im sichtbaren und UV-Bereich charakteristische Absorptionen auf [106]. Für Thiofenchon und die bereits genannten enolisierbaren Thioketone, die weitgehend als Thioketo-Tautomere vorliegen, wurden in aliphatischen Kohlenwasserstoffen Banden bei 488 bis 508 mμ (Bandentyp I), 230 bis 244 mμ (Bandentyp II) und 214 bis 215 mμ (Bandentyp III) beobachtet (Abb. 1).

[103] S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. 15, 205 (1938).

[104] N. B. Colthup, J. opt. Soc. America 40, 397 (1950); F. A. Miller in Henry Gilman: Organic Chemistry. Wiley, New York 1953, Bd. III, S. 149; Sh. Kambara u. N. Murashima, J. Soc. Rubber Ind. Japan 29, 951 (1956); Chem. Abstr. 51, 18678 (1957).

[\*] Der für Cyclohexanthion genannte Wert (1130 cm<sup>-1</sup>) [67] ist allerdings falsch, da 1,1-Dimercaptocyclohexan vermessen wurde.

[105] W. Maier, Beckman Report Nr. 3, S. 3 (1961).

[106] J. Fabian u. R. Mayer, Spektrochim. Acta, im Druck.

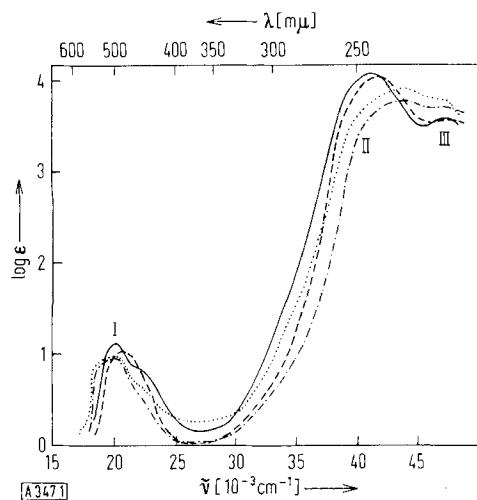


Abb. 1. Absorptionsspektren einiger Thioketone bei 20 °C in Cyclohexan und Hexan ( $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient). Konzentrationen:  $\approx 10^{-2}$  bzw.  $\approx 10^{-4}$  Mol/l.

— Thiocampher    - - - Dipropylthioketon  
 - - - Thiofenchon    ····· Methylcyclohexylthioketon

Die römischen Zahlen bezeichnen die Bandentypen.

Alle vermessenen aliphatischen Thioketone wiesen eine schwache charakteristische Absorption bei 500 mμ auf, die oft eine deutliche Schwingungsfeinstruktur zeigt. In Tabelle 2 sind die Wellenlängen und einige Intensitäten der langwelligen Vorpande angegeben. Die kursiven Werte kennzeichnen die intensivsten Absorptionen. Die Lage der Banden ist lösungsmittelabhängig. Beim

wir Bandentyp I dem verbotenen Übergang  $n \rightarrow \pi^*$  ( $1U-1A$ ), Bandentyp II dem erlaubten Übergang  $\pi \rightarrow \pi^*$  und Bandentyp III dem erlaubten Übergang  $n \rightarrow \sigma^*$  ( $1W-1A$ ) zuordnen (zur Terminologie vgl. [107]).

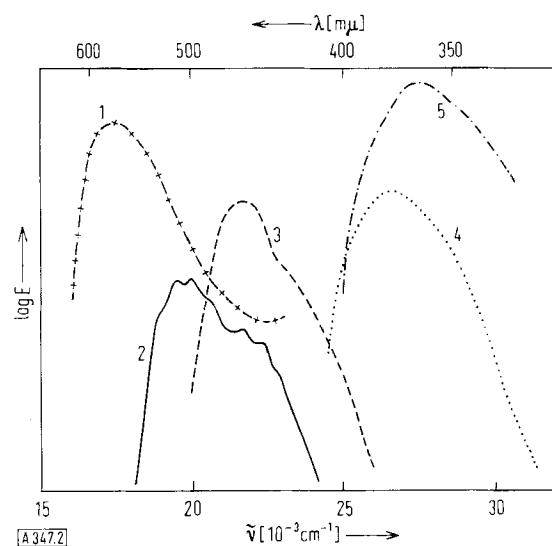


Abb. 2.  $n-\pi^*$ -Übergang (Bandentyp I) einiger Thioverbindungen in Abhängigkeit von der Konstitution ( $E$  = Extinktion). Konzentrationen:  $\approx 10^{-2}$  Mol/l; in Cyclohexan bei 20 °C.

1:  $H_3C-CS-C_6H_5$     4:  $H_3C-CS-OC_2H_5$  [37]  
 2:  $H_3C-CS-CH_3$     5:  $H_3C-CS-N(CH_3)_2$   
 3:  $H_3C-CS-SC_2H_5$  [37]

Tabelle 2. Feinstruktur (Wellenlängen und Intensitäten) der langwelligen Vorpande ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang) im UV-Spektrum aliphatischer Thioketone.

Thioverbindung	gelöst in	Wellenlänge [mμ] [*]	$\log \epsilon$ [**]	Lit.
Thioaceton	Cyclohexan	411 [*], 436 [*], 449, 460 499, 511, 527 [*], 565 [*]		[36]
Methyläthylthioketon	Cyclohexan	451 [*], 500, 575 [*]		[36]
Dipropylthioketon	Cyclohexan	450 [*], 503	0,95	[36]
Methylcyclohexylthioketon	Cyclohexan	508, 516 [*], 570 [*]	1,00	[36]
Cyclopentanthion	Cyclohexan	445 [*], 472 [*], 497 [*], 512, 522 [*], 543 [*], 580	<1	[36]
Cyclohexanthion	Cyclohexan	450 [*], 462 [*], 505 [*], 512 528 [*], 569	<1	[36, 112]
Cycloheptanthion	Cyclohexan	455 [*], 512, 576	<1	[36]
Thiocampher	Cyclohexan	450 [*], 493, 515 [*], 551 [*]	1,09	[35, 102]
Thiofenchon	Hexan	445 [*], 488, 501 [*]	1,04	[36, 102]
Androstan-17-thion	Dioxan	492	1,11	[91]
3β-Hydroxy-Δ <sup>5</sup> -androsten-17-thion	Dioxan	492,5	1,15	[91]
Δ <sup>5</sup> -Pregnen-3-on-20-thion	Dioxan	493		[91]
Hexafluorthioaceton	Methylenchlorid	580		[97]
Cyclopentanthion-o-carbon-säureäthylester	—	512		[36]
Cycloheptanthion-o-carbon-säuremethylester	—	512		[36]
17β-Hydroxy-Δ <sup>4</sup> -androsten-3-thion	Äthanol	514	1,92	[46]

[\*] Sternchen bedeuten Bandenschultern. Kursive Zahlen geben die Lage des Hauptmaximums an.

[\*\*] Die  $\log \epsilon$ -Werte beziehen sich auf das Hauptmaximum.

Wechsel von Cyclohexan zu Äthanol wurden bei vier Thioketonen folgende mittlere Verschiebungen beobachtet: Bandentyp I:  $\Delta \approx 500 \text{ cm}^{-1}$  (hypsochrom); Bandentyp II:  $\Delta \approx 400 \text{ cm}^{-1}$  (bathochrom); Bandentyp III:  $\Delta \approx 500 \text{ cm}^{-1}$  (hypsochrom). Auf Grund der Intensitäten und der Lösungsmittelabhängigkeit [107] wollen

[107] J. W. Sidman, Chem. Reviews 58, 689 (1958).

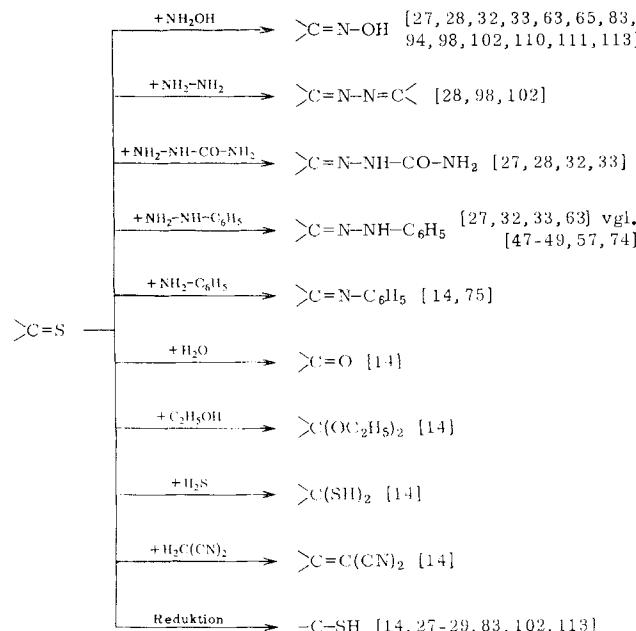
Schwierigkeiten bereitet die Interpretation der UV-Absorption merklich enolisierender Monothioketone, da die Thienole ein intensives Absorptionsmaximum bei 220 mμ aufweisen, so daß ein überlagertes Spektrum entsteht [106]. Bis auf die verringerte Intensität bleibt die Absorption im Sichtbaren bei 500 mμ ungestört. Der Ersatz eines Alkylrestes durch einen ungesättigten Rest oder durch die stark induktiv wirkende  $CF_3$ -Gruppe führt zu einer bathochromen Verschiebung (vgl. Tabelle 2). Da eine  $p-\pi$ -Konjugation

der C=S-Gruppe im Vergleich zu Dialkylthioketonen eine deutliche Blauverschiebung, eine  $\pi$ - $\pi$ -Konjugation aber eine erhebliche Rotverschiebung der Vorbande verursacht [108] (Abb. 2), lassen sich die einfachen aliphatischen Thioketone mit einiger Sicherheit erkennen.

#### IV. Chemische Eigenschaften aliphatischer Thioketone

##### 1. Reaktionen mit nucleophilen Agentien

Mit nucleophilen Verbindungen reagieren aliphatische Thioketone unter Eliminierung von Schwefelwasserstoff weitgehend analog den Ketonen (Schema 1). (Die Keto-Enol-Tautomerie ist dabei von sekundärem Interesse).



Schema 1. Reaktionen der Thioketone mit nucleophilen Agentien.

Einige gleichartig verlaufende Reaktionen der Thioenoläther sind bekannt [32, 33, 48, 109].

Im Augenblick lässt sich noch nicht übersehen, in welchem Umfang die Verwendung von Thioketonen an Stelle der Sauerstoff-Analogen Vorteile bringt. Da sich aber Kondensationen der Thioketone ohne Katalysatoren durchführen lassen, zeichnen sich neue Möglichkeiten ab.

Oxime, Semicarbazone und Hydrazone eignen sich zur Charakterisierung der Thione, doch sei vermerkt, daß auch geminale Dithiole in gleicher Weise reagieren. Die Reduktion der Schwefel-Derivate mit Natriumborhydrid ist vor allem für die Steroidchemie interessant [29, 88]. Wie wir [14] besonders am Cyclohexanthion

[108] S. F. Mason, Quart. Reviews 15, 314 (1961).

[109] P. C. Ray, S. K. Mitra u. N. N. Ghosh, J. Indian chem. Soc. 10, 75 (1933).

[110] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 15, 537 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 3552.

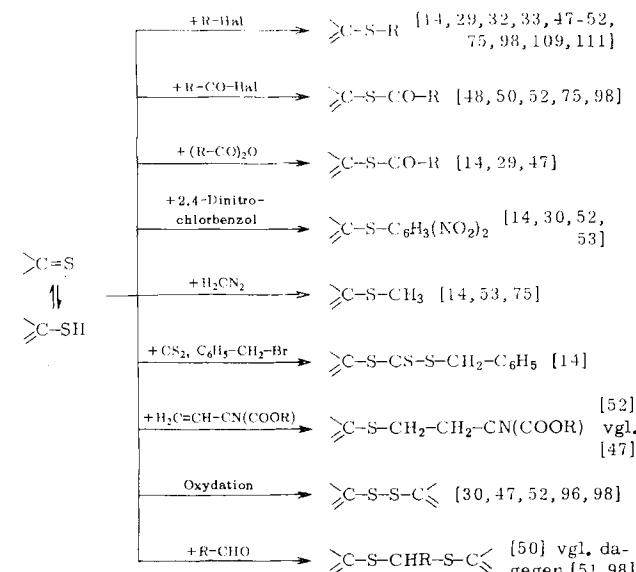
fanden, wird die Thiongruppe durch heißes Wasser zur Carbonylgruppe hydrolysiert; Schwefelwasserstoff addiert sich glatt und bildet das 1,1-Dithiol [14]. Primäre aliphatische Amine und Ammoniak ergeben Perhydro-1,3,5-dithiazine [14].

Eine auffällige Besonderheit aliphatischer Thioketone ist ihre große Tendenz zur Bildung polymerer Produkte. In einzelnen Fällen [6, 10] oder unter besonderen Bedingungen [14] wurden nicht die sonst üblichen Trimeren [8, 9, 14, 19, 20, 21, 24-26, 30, 31-33], sondern Dimere beobachtet.

##### 2. Reaktionen mit elektrophilen Agentien

Nahezu alle bisher untersuchten Thioketone reagieren mit elektrophilen Partnern am Schwefel zu Abkömmlingen des Thioenols. Hier eröffnen sich zahlreiche präparative Möglichkeiten. Besonders gut lassen sich die Reaktionen nach Schema 2 mit weitgehend enolisierten Thioketonen durchführen.

Nur vereinzelt erfolgt ein elektrophiler Angriff am  $\alpha$ -Kohlenstoff des Thioketons. So reagiert, im Gegensatz zu Cyclohexanthion [14] und Thioacetessigester [51], der nur wenig enolierte Thiocampher unter der Wirkung alkalischer Kondensationsmittel mit Benzaldehyd zu  $\alpha$ -Benzylidenthiocampher [111, 113] und mit Isoamylnitrit zu  $\alpha$ -Isonitroso-thiocampher [98, 110, 114, 115]. Auch Esterkondensationen sollen an der nachbarständigen Methylengruppe möglich sein [116], doch konnten wir dies bisher nicht bestätigen.



Schema 2. Reaktionen der Thioketone mit elektrophilen Agentien.

[111] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 15, 523 (1936); Chem. Zbl. 1937, I, 1952.

[112] Vgl. [37]:  $\lambda_{\text{max}}$  (in Cyclohexan) = 504 m $\mu$ ; ferner [38]:  $\lambda_{\text{max}}$  (in Isopentan/3-Methylpentan) = 505 m $\mu$ .

[113] D. C. Sen, Sci. and Cult. 1, 435 (1935); Chem. Zbl. 1936, I, 4015.

[114] D. C. Sen, Sci. and Cult. 1, 158 (1935); Chem. Zbl. 1936, I, 4916.

[115] D. C. Sen, J. Indian chem. Soc. 12, 751 (1935); Chem. Zbl. 1936, II, 1354.

[116] N. K. Chakrabarty u. S. K. Mitra, Sci. and Cult. 4, 472 (1939).

Abschließend sei erwähnt, daß zum Nachweis, zur Reinigung und auch beim präparativen Arbeiten die aus der Thioenol-Form der Thioketone meist leicht erhältlichen Alkali- und Schwermetallsalze von Bedeutung sind.

In unserem Arbeitskreis haben wir in letzter Zeit vor allem die Folgeprodukte des Cyclopentanthion-o-carbonsäureesters [52, 53] und des Cyclohexanthions [14] studiert, doch wollen wir wegen der Fülle des Materials darüber an anderer Stelle berichten.

## V. Zusammenfassung

Obwohl mehrere Möglichkeiten für die Bildung aliphatischer Thioketone bekannt sind, fehlte ein generelles Darstellungsverfahren. Zahlreiche in der Literatur angegebene Thioketone erwiesen sich als verunreinigt und einige als geminale Dithiole. Definierte monomere aliphatische Thioketone sind fast durchweg in  $\alpha$ -Stellung verzweigt. Bei den stabileren cyclischen Thioketonen dominieren Ringgrößen, bei denen die Ausbildung des trigonalen Kohlenstoffs sterisch begünstigt ist. Weder Phosphorsulfide noch Magnesiumbromid-hydrogensulfid eignen sich zur Gewinnung aliphatischer Thioketone aus Ketonen.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ketone im sauren Milieu führt nur vereinzelt zu Thioketonen, da vorrangig Trimere oder geminale Dithiole gebildet werden; nur für  $\beta$ -Thionocarbonsäureester ist das Verfahren geeignet. Auch im basischen Medium entstehen hauptsächlich geminale Dithiole und nur vereinzelt Thioketone, auch dann, wenn man von Enaminen oder Ketimininen ausgeht. Ketale und Enoläther werden dagegen von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart saurer Katalysatoren vorwiegend zu Thioketonen gespalten.

Die Spaltung von Ketalen und Enoläthern mit Schwefelwasserstoff ist das bisher allgemeinste und brauchbarste Darstellungsverfahren für aliphatische Thioketone.

Fast alle pyrolytischen Verfahren zur Gewinnung aliphatischer Thioketone sind problematisch. Nur die thermische Spaltung der Addukte aus den jetzt leicht zugänglichen geminalen Dithiolen mit Malodinitril führt glatt zu Thioketonen. Niedere cyclische Thioketone sind danach bequem zugänglich.

Besonders reine Thioketone entstehen durch Decarbonylierung von  $\beta$ -Thionocarbonsäuren.

Charakteristisch für aliphatische, unkonjugierte Thioketone ist die rote Farbe ( $\lambda_{\max} \approx 500 \text{ m}\mu$ ) und der sehr durchdringende, unangenehme Geruch der niederen Homologen. Die weitgehend enolisierten Vertreter sind nahezu farblos.

In chemischer Hinsicht verhalten sich die Thioketone gegen nucleophile Partner wie Ketone und bilden häufig die gleichen Produkte, oft schon in Abwesenheit von Katalysatoren. Fast alle bisher untersuchten Thioketone reagieren mit elektrophilen Agentien am Schwefelatom unter Bildung von Thioenol-Derivaten. Die der Thiocarbonylgruppe benachbarten Methylengruppen sind in der Regel nur wenig aktiviert.

*Für die großzügige staatliche Unterstützung unserer Arbeiten möchten wir auch an dieser Stelle danken. Ein besonderer Dank gilt allen Fachkollegen, Mitarbeitern und Nachbarn des Institutes und der Außenstelle in Pirna-Copitz für das verständnisvolle Ertragen der Geruchsbelästigung.*

Eingegangen am 11. Juli 1963 [A 347]