

#### 6. Zusammenstellung der $R_F$ -Werte

Gemisch A: Isopropylalkohol/konz. Ammoniak/Wasser (8:1:1), absteigend (Schleicher & Schüll 2043 b mgl.).

Gemisch B: Isopropylalkohol/ $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  (7:1:2) (Schleicher & Schüll 2043 b mgl.).

Gemisch C: Isopropylalkohol/1-proz. Ammoniumsulfat (2:1) (Binzer-Ederol 202 getränkt mit Ammoniumsulfat).

GERHARD GEISELER und FRITZ STACHE

## Über das Assoziationsverhalten aliphatischer Mercaptoketone

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig  
und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 25. Juli 1960)

Es wurde das Assoziationsverhalten verschieden konstituierter  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptoketone in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel untersucht. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Integralabsorptionen der SH-Valenzbande bei 2560/cm konnten nach der Methode von SPURR und BYERS die Gleichgewichtskonstanten der Dimerenbildung ermittelt werden. Aus den Ergebnissen folgt, daß die primären Mercaptoketone am stärksten, die sekundären schwächer und die tertiären am schwächsten assoziiert sind, ferner, daß die Assoziationsneigung innerhalb homologer Reihen mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Der Unterschied im Assoziationsverhalten zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptoketonen ist gering. Im Hinblick auf die Fähigkeit einiger Mercaptoketone, in cyclische Dithiane überzugehen, kann angenommen werden, daß den Zweierassoziaten eine Ringstruktur zugrunde liegt.

Wie F. ASINGER und Mitarb.<sup>1)</sup> gezeigt haben, lassen sich  $\Delta^3$ -Thiazoline sehr leicht durch gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und Ammoniak auf Ketone darstellen. Diese Reaktion verläuft vermutlich über  $\alpha$ -Mercaptoketone als Zwischenstufe, da letztere auch bei der Hydrolyse der  $\Delta^3$ -Thiazoline entstehen. Nach Untersuchungen von O. HROMATKA<sup>2)</sup> und T. BACCHETTI<sup>3)</sup> vermögen Mercaptoacetaldehyd und Mercaptoaceton unter Bildung von Dihydroxy-dithianen zu dimerisieren. Eine Reihe von Mercaptoketonen zeigt kryoskopisch in unpolaren Lösungsmitteln Molekulargewichte, die höher liegen als die theoretisch zu erwartenden (Tab. 1)<sup>4)</sup>. Zur Klärung der Frage, ob diese Molekulargewichte auf echte Gleichgewichte zwischen den  $\alpha$ -Mercaptoketonen und ihren Dihydroxy-dithianen oder nur auf Assoziation über Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind, haben wir mehrere  $\alpha$ -Mercaptoketone unterschiedlicher Konstitution infrarotspektroskopisch untersucht.

1) F. ASINGER und M. THIEL, Angew. Chem. 70, 667 [1958].

2) O. HROMATKA und R. HABERL, Mh. Chem. 85, 1088 [1954]; 86, 551 [1955].

3) T. BACCHETTI und U. FERRATI, Gazz. chim. ital. 86, 722 [1956].

4) F. ASINGER und Mitarb., unveröffentlichte Ergebnisse.

Tab. 1. Kryoskopisch bestimmte Molekulargewichte von Mercaptoketonen in Cyclohexan als Lösungsmittel \*)

Verbindung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.	Zähligkeit <i>f</i>
2-Mercapto-butanon-(3)	160	104.2	1.54
2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	236	118.2	2.00
2-Mercapto-pentanon-(3)	129	118.2	1.09
3-Mercapto-heptanon-(4)	146	146.3	1.00
1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	147	118.2	1.24

Darüber hinaus wurden auch einige  $\beta$ -Mercaptoketone in die Untersuchungen mit einbezogen, einmal, weil der Einfluß der Stellung der CO-Gruppe auf die SH-Gruppe interessierte, und zum anderen, weil, wie ebenfalls von ASINGER gefunden wurde, aus den  $\beta$ -Mercaptoketonen durch Reaktion mit Ammoniak und Ketonen die Dihydro- $\Delta^3$ -metathiazine zugänglich sind <sup>1)</sup>.

Während noch bis in die jüngste Zeit hinein die Frage, ob die SH-Gruppe Wasserstoffbrücken zu bilden vermag, umstritten war, konnten M. L. JOSIEN und Mitarbb. <sup>5)</sup> den endgültigen Nachweis erbringen, daß ihr eine, wenn auch nur geringe, so doch merkliche Befähigung zur Assoziation eigen ist. Die SH-Valenzfrequenz des flüssigen Thiophenols oder seiner Lösungen ist gegenüber der des dampfförmigen nach kleineren Wellenzahlen verschoben und erreicht erst bei sehr starker Verdünnung den Wert des Dampfes. Bei konstanten Konzentrationen hängt weiterhin die Frequenz von der Natur des Lösungsmittels ab. Dieses Verhalten ließ sich mit Hilfe der K. B. M.-Theorie (Kirkwood-Bauer-Magat) befriedigend deuten <sup>6)</sup>.

Die ersten quantitativen Messungen gehen auf R. A. SPURR und H. F. BYERS <sup>7)</sup> zurück. Sie beobachteten, daß die Integralabsorption der SH-Valenzbande von Mercaptanen mit steigender Konzentration ihrer Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff zunimmt und schlossen daraus auf ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren. Die Bildung höherer Assoziate ist wegen der nur geringen Assoziationskräfte unwahrscheinlich. Es gelang ihnen, eine Näherungsgleichung abzuleiten, die den Meßwerten gerecht wird und gestattet, die Gleichgewichtskonstante zwischen den Monomeren und dem Assoziat zu berechnen. Die Gleichung lautet:

$$\frac{1}{A - A_M} = \frac{2}{A_D - A_M} + \frac{1}{2K(A_D - A_M)} \frac{1}{c}$$

Hierin bedeuten:  $A$  die Integralabsorption  $\left( A = \frac{1}{c \cdot d} \int \ln \frac{I_0}{I} dv \right)$  bei der Konzentration  $c$ ,  $A_M$  bzw.  $A_D$  die Integralabsorptionen der SH-Gruppen in den Monomeren bzw. Dimeren und  $K$  die Gleichgewichtskonstante. Wird  $1/(A - A_M)$  gegen  $1/c$  aufgetragen, so erhält man eine Gerade, aus deren Neigung und Ordinatenabschnitt sich die Größen  $K$  und  $A_D$  ermitteln lassen. Das dafür erforderliche  $A_M$  kann aus der  $A/c$ -Kurve durch graphische Extrapolation gegen  $c = 0$  gewonnen werden. Obwohl diese Methode Ergebnisse mit einer ziemlich großen

\*) Für die freundl. Zustimmung, die kryoskopischen Mol.-Gewichte hier mitteilen zu können, danken wir Herrn Prof. Dr. ASINGER, Aachen, bestens.

<sup>5)</sup> M.-L. JOSIEN, P. DIZABO und P. SAUMAGNE, Bull. Soc. chim. France 1957, 423.

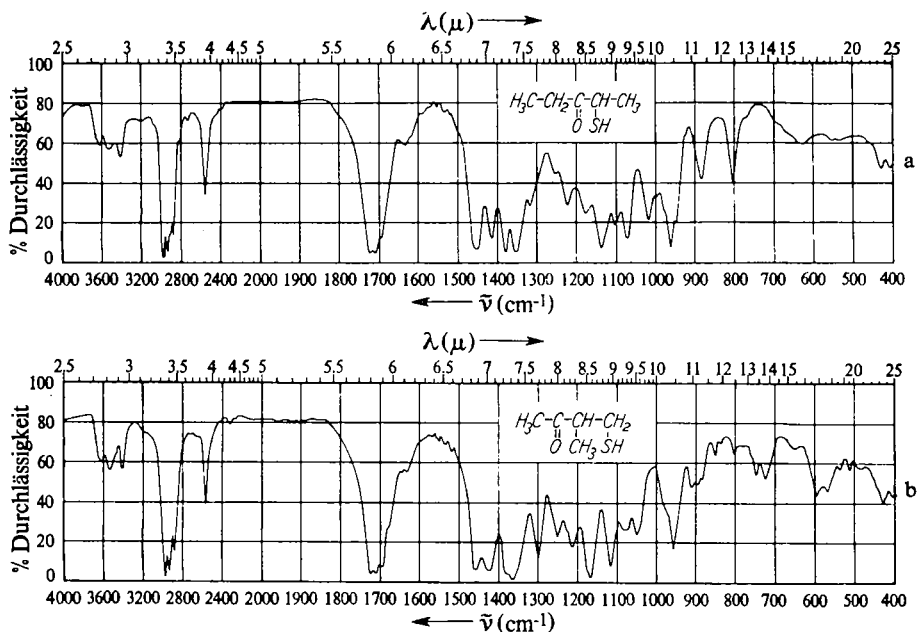
<sup>6)</sup> M.-L. JOSIEN und J. LASCOMBE, J. Chim. physique 52, 162 [1955].

<sup>7)</sup> J. phys. Chem. 62, 425 [1958].

Unsicherheit liefert, ist sie doch geeignet, auch im vorliegenden Fall einen quantitativen Überblick zu geben.

Für die Untersuchungen wurden in Anlehnung an ASINGER und Mitarbb. folgende Verbindungen synthetisiert:<sup>1</sup>

2-Mercapto-butanon-(3), 2-Mercapto-pentanon-(3), 2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3), 3-Mercapto-heptanon-(4), 2-Mercapto-2.4-dimethyl-pentanon-(3), 1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3) und 2-Mercapto-2-methyl-pentanon-(4).



Abbild. 1. Infrarotspektren. a) 2-Mercapto-pentanon-(3), b) 1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)

Die Infrarotspektren eines  $\alpha$ - und eines  $\beta$ -Mercaptoketons in Abbild. 1 zeigen, daß die SH-Valenzbande bei etwa 2570/ $\text{cm}$  wie bei den Mercaptanen deutlich ausgeprägt ist. Im Gegensatz zur OH-Bande der Alkohole und Phenole tritt bei ihr keine konzentrationsabhängige Aufspaltung ein, weshalb zur Ermittlung der Assoziations-

Tab. 2. Frequenzverschiebung der SH-Valenzbande

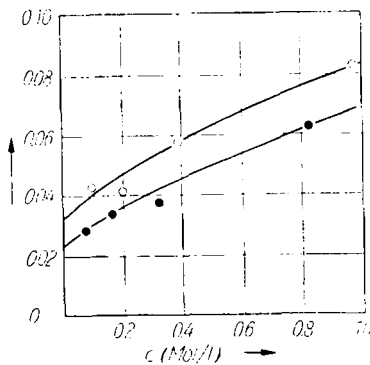
Mercaptoketon	$\nu_{\text{SH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{unverd.}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$
2-Mercapto-butanon-(3)	2568	2552	16
2-Mercapto-pentanon-(3)	2568	2552	16
2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	2572	2556	16
3-Mercapto-heptanon-(4)	2568	2553	15
2-Mercapto-2.4-dimethyl-pentanon-(3)	2573	2554	19
1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	2585	2563	22
2-Mercapto-2-methyl-pentanon-(4)	2586	2560	26
Thiophenol	2583	2562	21

gleichgewichte die Integralabsorption herangezogen werden mußte. Die Frequenzänderung beim Übergang vom unverdünnten Zustand zur unendlich großen Verdünnung ist aus den in Tab. 2 aufgeführten Zahlen zu entnehmen. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten des Thiophenols ebenfalls aufgeführt.

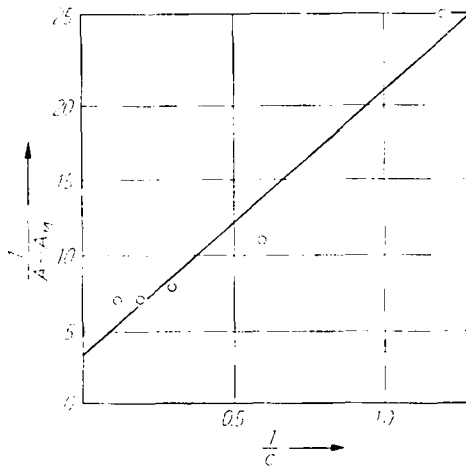
Wie zu erkennen ist, sind die Frequenzverschiebungen bei den  $\beta$ -Mercaptoketonen etwas größer als bei den  $\alpha$ -Mercaptoketonen.

Die Integralabsorption wurde nicht — wie bei SPURR und BYERS — durch graphische Integration der Extinktionskurve, sondern nach der von R. MECKE<sup>8)</sup> angegebenen Näherungsformel:

$$A = \frac{\pi}{2} \Delta \nu_{1/2} \alpha$$



Abbild. 2. Konzentrationsabhängigkeit der Integralabsorption. ○ 2-Mercapto-butanon-(3), ● 2-Mercapto-pentanon-(3)



Abbild. 3. Beziehung zwischen  $1/(A - A_{\infty})$  und  $1/c$  für 2-Mercapto-pentanon-(3)

<sup>8)</sup> R. MECKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 271 [1948].

ermittelt, in der  $\Delta\nu_{1/2}$  die Halbwertsbreite und  $\alpha$  den maximalen Absorptionskoeffizienten  $\left(\alpha = \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{I_0}{I}\right)$  darstellen. Abbild. 2 zeigt am Beispiel des 2-Mercapto-butanons-(3) und 2-Mercapto-pentanons-(3) die Abhängigkeit der Integralabsorption von der Konzentration. Aus der Verlängerung der Kurven bis zum Punkt  $c = 0$  wurden für alle untersuchten Verbindungen die  $A_M$ -Werte ermittelt. Sie sind wegen der relativ breiten Streuung der Meßwerte mit einer ziemlich großen Unsicherheit behaftet. Wie Abbild. 3 zeigt, besteht wie bei den Mercaptanen auch hier ein linearer Zusammenhang zwischen  $1/(A - A_M)$  und  $1/c$ . Die Größen  $2/(A_D - A_M)$  und  $1/2 K(A_D - A_M)$  der Gleichung von SPURR und BYERS wurden durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und schließlich aus ihnen die Werte von  $A_D$  und  $K$  gewonnen. Die Ergebnisse vermittelt Tab. 3. In der letzten Spalte sind die mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten für 1-molare Tetrachlorkohlenstofflösung errechneten mittleren Zähligkeiten aufgeführt.

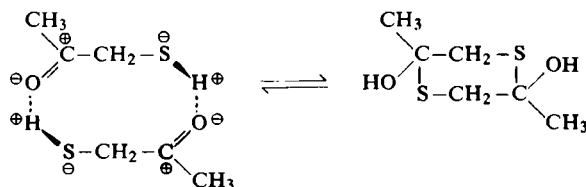
Tab. 3. Assoziationsgleichgewichtskonstanten  $K_{\text{Ass}}$ , ermittelt nach der Methode von SPURR und BYERS

Verbindung	Integralabsorptionen [l·Mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·10 <sup>4</sup> ]			K <sub>Ass.</sub> ·10 <sup>3</sup> l·Mol <sup>-1</sup> bei 27°	mittlere Zähligk. f = $\bar{M}/M$ für 1-mol. Lösung
	A <sub>M</sub>	A <sub>D</sub>	A <sub>reine Subst.</sub>		
<i>α-Mercaptoketone</i>					
2-Mercapto-butanon-(3)	0.0320	0.3812	0.1808	111	1.15
2-Mercapto-pentanon-(3)	0.0235	0.3727	0.1628	83	1.12
2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	0.0230	0.3722	0.1760	77	1.12
3-Mercapto-heptanon-(4)	0.0420	0.3912	0.1869	59	1.09
2-Mercapto-2.4-dimethyl-pentanon-(3)	0.0290	0.3782	0.1550	43	1.07
<i>β-Mercaptoketone</i>					
1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	0.0205	0.3697	0.1325	71	1.11
2-Mercapto-2-methyl-pentanon-(4)	0.0440	0.3932	0.1282	40	1.07
Thiophenol	0.0305	0.4325	0.1559	20	1.04

Aus den vorliegenden Ergebnissen folgt, daß die an den untersuchten Mercaptoketonen beobachteten höheren Molekulargewichte auf Assoziation über Wasserstoffbrücken und nicht auf ein Gleichgewicht: 2 Mercaptoketon  $\rightleftharpoons$  Dihydroxydithian zurückzuführen sind. Die Assoziationsneigung nimmt innerhalb homologer Reihen mit zunehmender Kettenlänge ab, in gleicher Weise — hauptsächlich aus sterischen Gründen — von den primären über die sekundären zu den tertiären Mercaptoketonen. Damit zeigt sich ein analoges Verhalten zu den Alkoholen. Der Unterschied im Assoziationsverhalten zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mercaptoketonen ist nur gering. Gegen die Ausbildung intramolekularer Ringassoziate in nennenswertem Umfang sprechen die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte. Die Frage nach der eindeutigen Konstitution der Zweierassoziate muß offen bleiben. Jedoch würde die Annahme einer Ringstruktur die Deutung des Mechanismus der Dithianbildung durch HROMATKA und Mitarbb.<sup>9)</sup> stützen. Es wäre dann nur die von ihnen angenommene Polarisation

<sup>9)</sup> R. HABERL und F. GRASS, Mh. Chem. 86, 599 [1955].

der Carbonylgruppe durch die präzisere Vorstellung eines ringförmigen Assoziates als Vorstufe zu ersetzen:



Für das Interesse an dieser Arbeit sagen wir Herrn Prof. Dr. F. ASINGER, Aachen, unseren besten Dank.

### BESCHREIBUNG DER VERSÜCHE

1. *Darstellung der Mercaptoketone:* Die Mercaptoketone wurden nach F. ASINGER und Mitarbb. synthetisiert. Lediglich bei der Herstellung von  $\alpha$ -Mercapto-diisopropylketon wurde statt des  $\alpha$ -Chlorketons das  $\alpha$ -Bromketon verwendet. Die reinen für die Messungen benutzten Mercaptoketone waren durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

Mercaptoketon	Siedepunkt		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
	°C	Torr		
2-Mercapto-butanon-(3)	48	14	1.4694	1.0156
2-Mercapto-pentanon-(3)	54	14	1.4632	0.9906
2-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	43	14	1.4626	0.9804
3-Mercapto-heptanon-(4)	75	14	1.4624	0.9502
2-Mercapto-2,4-dimethyl-pentanon-(3)	70	17	1.4552	0.9450
1-Mercapto-2-methyl-butanon-(3)	67	14	1.4692	0.9955
2-Mercapto-2-methyl-pentanon-(4)	70	17	1.4602	0.9519

Der für die präparativen Arbeiten benötigte Schwefelwasserstoff ließ sich bequem nach der Methode von F. SEEL<sup>10)</sup> durch Erhitzen eines Gemisches von 300 g pulverisiertem Schwefel, 140 g Kieselgur und 500 g Paraffin entwickeln. Nach Passieren zweier mit Äthanol gefüllter Waschflaschen war er völlig rein.

2. *Die infrarotspektroskopischen Messungen* erfolgten mit dem Spektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiss, Jena. Zur Eliminierung der Untergrundabsorption bei den Intensitätsmessungen wurde nach der Methode von J. W. KENT und I. C. BEACH<sup>11)</sup> sowie von HEIGL und Mitarbb.<sup>12)</sup> verfahren. Hiervon ausgehend, sind dann die Halbwertsbreiten ermittelt worden, mit deren Hilfe sich schließlich nach der Näherungsformel von R. MECKE die Integralabsorptionen ergaben.

Die mittlere Zähligkeit  $f$  läßt sich durch folgende Näherungsrechnung gewinnen. Das Assoziationsgleichgewicht ist gegeben durch

$$K = \frac{d}{2(c-d)^2} = \frac{d}{2(c^2 - 2cd + d^2)}$$

mit  $K$  der Assoziationskonstanten,  $c$  der eingewogenen Molkonzentration und  $d$  der Konzentration der SH-Gruppe in den dimeren Assoziaten.

<sup>10)</sup> Angew. Chem. **68**, 789 [1956].

<sup>11)</sup> Analytic. Chem. **19**, 200 [1947].

<sup>12)</sup> J. J. HEIGL, M. F. BELL und J. H. WHITE, Analytic. Chem. **19**, 293 [1947].

Wird das Glied  $d^2$  vernachlässigt, so ergibt sich:

$$d = \frac{2 K c^2}{1 + 4 K c}$$

Der Molenbruch  $y$  der Dimeren im Assoziationsgemisch ist  $y = d/c$ , und damit ergibt sich im vorliegenden Falle die Zähligkeit zu  $f = 1 + y$ .

## KURT HEYNS und HORST GOTTSCHALCK

### Über katalytische Oxydationen, XV<sup>1)</sup>

### Katalytische Oxydation von Chinasäure und Shikimisäure

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie,  
Universität Hamburg

(Eingegangen am 28. Juli 1960)

Chinasäure und Shikimisäure lassen sich in schwach saurer wäßriger Lösung mit Sauerstoff bei Gegenwart eines Platinkatalysators oxydieren. Der dehydrierende Angriff erfolgt bei Chinasäure an der axialen Hydroxylgruppe unter Entstehung von 5-Dehydro-chinasäure. Shikimisäure ist in der vorliegenden Halbsesselform unter wesentlich milderen Bedingungen oxydierbar. Der dehydrierende Angriff erfolgt an der quasiaxialen Hydroxylgruppe unter Bildung von 5-Dehydro-shikimisäure.

5-Dehydro-chinasäure und 5-Dehydro-shikimisäure nehmen als Zwischenprodukte bei der Biosynthese von aromatischen Naturstoffen eine zentrale Stellung ein, wie in den letzten Jahren von DAVIS<sup>2)</sup>, METZENBERG<sup>3)</sup>, SPRINSON<sup>4)</sup> sowie GROSS<sup>5)</sup> und ihren Mitarbb. gezeigt wurde. Es wird angenommen, daß bei diesem Syntheseweg aus einem C<sub>3</sub>- und einem C<sub>4</sub>-Bruchstück des Kohlenhydratstoffwechsels eine Heptonsäure gebildet wird, die durch Ringschluß in 5-Dehydro-chinasäure übergeht. *Aerobacter aerogenes* besitzt ein Enzym, welches 5-Dehydro-chinasäure direkt aus Chinasäure bilden kann. In weiteren Reaktionsstufen werden 5-Dehydro-shikimisäure und Shikimisäure gebildet, deren 5-Phosphat schließlich in Prephensäure übergeht, aus der

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: K. HEYNS und L. BLAZEJEWICZ, *Tetrahedron* [London] **9**, 67 [1960].

<sup>2)</sup> I. I. SALAMON und B. D. DAVIS, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5567 [1953]; U. WEISS, B. D. DAVIS und E. S. MINGIOLI, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5572 [1953]; E. B. KALAN, B. D. DAVIS, P. R. SRINIVASAN und D. B. SPRINSON, *J. biol. Chemistry* **223**, 907, 913 [1956].

<sup>3)</sup> R. L. METZENBERG und H. K. MITCHELL, *Biochem. J.* **68**, 168 [1958].

<sup>4)</sup> P. R. SRINIVASAN, M. KATAGIRI und D. B. SPRINSON, *J. biol. Chemistry* **234**, 713 [1959].

<sup>5)</sup> E. L. TATUM und S. R. GROSS, *J. biol. Chemistry* **219**, 797 [1956].

<sup>6)</sup> R. GREWE und J.-P. JESCHKE, *Chem. Ber.* **89**, 2080 [1956]; R. GREWE, H. BÜTTNER und G. BURMEISTER, *Angew. Chem.* **69**, 61 [1957]; R. GREWE und G. WINTER, ebenda **71**, 163 [1959].