

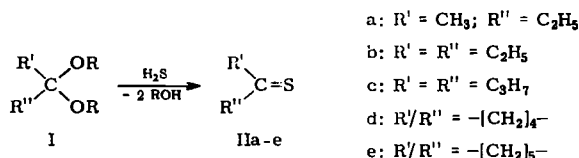
ROLAND MAYER und HORST BERTHOLD

Notiz über eine neue Methode zur Darstellung von Thioketonen^{1,2)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 10. Juni 1963)

Läßt man Ketale (I) in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Schwefelwasserstoff reagieren, so bilden sich unter Abspaltung von Alkohol die entsprechenden Thioketone (II):

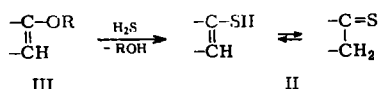


Diese unter sehr schonenden Bedingungen durchführbare Reaktion eignet sich besonders zur Gewinnung der bisher wenig bekannten und kaum rein dargestellten aliphatischen Thioketone³⁾.

Sie beruht auf dem nucleophilen Angriff des Schwefelwasserstoffs an das durch Protonisierung gelockerte Ketal. Der eliminierte Alkohol wird vorteilhaft gebunden oder aus dem Gleichgewicht abdestilliert. Geeignet sind daher besonders Methyl- und Äthylketale.

Das Verfahren ist weitgehend variabel und sehr leistungsfähig. Man hat nur darauf zu achten, daß die Thione II nicht durch eine Überdosierung von Schwefelwasserstoff unter H₂S-Addition in geminale Dithiole übergehen^{3,4)}.

In gleicher Weise wie I reagieren auch Enoläther (III) mit Schwefelwasserstoff zu den mit den Enthiolen im Gleichgewicht stehenden Thioketonen.



Auch die „Ketale der Carbonsäureester“, also die Orthoester, sind der Reaktion zugänglich und gehen, wie wir an anderer Stelle beschrieben haben⁵⁾, glatt in Thionester über.

1) Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XXV.; XXIV. Mitteil.: R. MAYER und J. FAUST, Chem. Ber. 96, 2702 [1963].

2) Diese Notiz ist auch Gegenstand von Patentanmeldungen.

3) Zusammenfassung über aliphatische Thioketone: R. MAYER, J. MORGENSTERN und J. FABIAN, Angew. Chem., im Druck.

4) Vgl. R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE und J. JENTZSCH, Angew. Chem. internat. Edit. 2, 370 [1963].

5) R. MAYER und H. BERTHOLD, Z. Chem. 3, 310 [1963].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Vorteilhaft arbeitet man unter Inertgas bei Gegenwart von etwas Hydrochinon entweder nach Methode A oder nach Methode B.

Methode A

Je 1 Mol des entsprechenden *Ketals* (I)⁶⁾ oder *Enoläthers* (III)⁷⁾ versetzt man mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig und etwa 1 g Hydrochinon, gibt 3 Tropfen konz. Schwefelsäure zu und leitet so lange einen kräftigen *Schwefelwasserstoff*-Strom ein, bis die theoretische Menge aufgenommen ist. In der Regel ist die Reaktion nach 15–20 Min. beendet. Endtemperatur etwa 35°. Man gießt den Ansatz dann in Eiswasser, nimmt die unlösliche organische Phase rasch in Petroläther auf, reinigt und destilliert über eine Kolonne.

Die folgenden aliphatischen Thioketone sind äußerst unangenehm und durchdringend riechende, unbeständige, tiefrote Öle. Über Thioacetone sowie über die Chemie und die spektroskopischen Eigenschaften der Thione berichten wir gesondert³⁾.

Butanthion (IIa): Ausb. 43–45% d. Th.; Sdp.₁₂ 120–124°; n_D^{20} 1.4800.

C₄H₈S (88.1) Ber. S 36.32 Gef. S 35.90

Pentanthion-(3) (IIb): Ausb. 80–85% d. Th.; Sdp.₅₇ 55–56°; n_D^{20} 1.4776.

C₅H₁₀S (102.1) Ber. C 58.80 H 9.87 S 31.33 Gef. C 59.22 H 9.85 S 31.45

Heptanthion-(4) (IIc): Ausb. 50–55% d. Th.; Sdp.₁₂ 52–62°; n_D^{20} 1.4752.

C₇H₁₄S (130.2) Ber. C 64.60 H 10.84 S 24.58 Gef. C 65.49 H 11.01 S 24.00

Cyclopentanthion (IId)⁸⁾: Ausb. 30–35% d. Th.; Sdp.₁₈ 60–67°.

C₅H₈S (100.1) Ber. S 31.96 Gef. S 32.00

Cyclohexanthion (IIE)⁸⁾: Ausb. 50% d. Th.; Sdp.₁₇ 81–84°; n_D^{20} 1.5375.

C₆H₁₀S (114.1) Ber. S 28.04 Gef. S 27.50

Methode B

Je 1 Mol des entsprechenden *Ketals* (I)⁶⁾ oder *Enoläthers* (III)⁷⁾ wird mit etwa 0.5 g ZnCl₂ oder Chlorwasserstoffsäure und etwa 1 g Hydrochinon versetzt. Bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur leitet man dann einen kräftigen trockenen *Schwefelwasserstoff*-Strom ein und destilliert den abgespaltenen Alkohol laufend unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch ab. Aufarbeitung wie oben.

Außer den Thionen IIa–IIE, die gegenüber Methode A in etwas verminderter Ausbeute anfallen, wurde nach B auch *Thioacetophenon* dargestellt: Ausb. 20–23% d. Th.; blaues Öl vom Sdp.₁₂ 97–100°; n_D^{20} 1.64.

C₈H₈S (136.1) Ber. S 28.07 Gef. S 27.87

⁶⁾ Dargestellt aus den Ketonen nach L. CLAISEN (Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3908 [1907]) in Ausbeuten von 60–90% d. Th. Vgl. auch: H. E. CARSWELL und H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 50, 240 [1928].

⁷⁾ Aus den Ketalen mit Pyridinium-orthophosphat in Anlehnung an L. CLAISEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1019 [1898].

⁸⁾ In allen Eigenschaften mit authent. Material unseres Arbeitskreises (G. WENSCHUH und J. MORGENSTERN) übereinstimmend. Vgl. R. MAYER und J. JENTZSCH, Angew. Chem. 74, 292 [1962].