

Siegfried Bleisch¹⁾ und Roland Mayer

Notiz über ein neues Verfahren zur Darstellung monomerer aliphatischer Thioketone

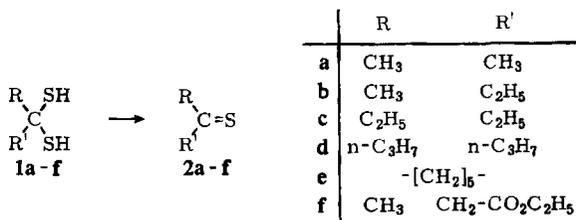
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 13. Dezember 1965)

Zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den in letzter Zeit leicht zugänglich gewordenen geminalen Dithiolen einfacher aliphatischer Ketone²⁾ ist bisher noch kein präparativ brauchbares Verfahren beschrieben worden. Lediglich einige fluorhaltige Thioketone konnten bei 550° aus den entsprechenden geminalen Dithiolen gewonnen werden. Zur Problematik der Synthese monomerer aliphatischer Thioketone vgl. I. c.³⁾

Wir fanden nun, daß geminale Dithiole des Typs **1** bei 150–200°/5–10 Torr unter Inertgas über Seesand, Tonscherben, Kieselgur, Aktivkohle oder anderen (vorteilhaft porösen) Materialien unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in monomere Thioketone (**2**) übergehen.

Kondensiert man das Pyrolyseprodukt bei –40 bis –50°, so fallen die Thione in einer Ausbeute von 60–96% in großer Reinheit an und können normalerweise ohne nochmalige Destillation weiterverarbeitet werden.



Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind die maximalen Raumgeschwindigkeiten

$$RG \text{ (fl)} = \frac{\text{cm}^3 \text{ geminales Dithiol}}{\text{cm}^3 \text{ Kontaktraum} \cdot \text{Stunden}}$$

bei quantitativer Abspaltung von 1 Moläquiv. H₂S aus **1a-f** von der Art der Ausgangsverbindung, vom Kontaktmaterial und der Pyrolysetemperatur abhängig.

Bei 100° wird auch bei sehr kleinen Raumgeschwindigkeiten kaum H₂S eliminiert. Optimale Bedingungen werden durch Einsatz von Tonscherben oder Kieselgur als Kontakt bei 150–200° erreicht. Oberhalb 200° sinken die Thionausbeuten infolge unerwünschter Nebenreaktionen. Die monomeren Thioketone sind äußerst unangenehm riechende, rote Flüssigkeiten, die unterhalb –40° unter Stickstoff und mit eventuellem Hydrochinonzusatz längere Zeit haltbar sind. Bei Raumtemperatur treten bald Dimere, Trimere und Polymerisationsprodukte auf. In der homologen Reihe der aliphatischen Thioketone nimmt die Beständigkeit mit steigender C-Zahl zu.

¹⁾ Teil d. geplanten Dissertat. S. Bleisch, Techn. Univ. Dresden.

²⁾ J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, Chem. Ber. **95**, 1764 (1962); R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke und J. Jentzsch, Angew. Chem. **75**, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 370 (1963).

³⁾ R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. **76**, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 277 (1964).

Beschreibung der Versuche

Die Pyrolyseapparatur bestand aus einem heizbaren Pyrolyserohr (40 cm x 1 cm²), einem aufgesetzten Tropftrichter mit Druckausgleich sowie eingeführter Siedekapillare und einer Kühlfalle. Das entsprechende *geminale Dithiol 1 a-f* wurde unter den in der Tab. angegebenen Raumgeschwindigkeiten und Pyrolysetemperaturen durch das mit dem Kontaktmaterial gefüllte Pyrolyserohr unter völlig trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff geleitet. In der auf -40 bis -50° gekühlten Falle schieden sich die *Thioketone 2 a-f* als rote Öle ab. Nach einmaliger Destillation waren die Produkte rein.

Übersicht über die dargestellten Thioketone

Ausgangsprodukt	Thio- keton	Kontakt (1–1.5 mm)	Pyrolyse- Temp.	RG (fl) Std. n ⁻¹	% Ausb.	n_D^{20} (Roh- prod.)	n_D^{20} (Destil- lat)	Sdp./Torr
1 a	2 a	Tonscherben	150°	1.25	60	1.4835	1.4710	78–80°/760
1 b	2 b	Tonscherben	150°	1.0	75	1.4880	1.4800	43–44°/84
1 c	2 c	Tonscherben	150°	0.9	80	1.4835	1.4772	54–55°/50
1 d	2 d	Tonscherben	100°	0.4	10	1.4965	1.4785	55°/11
1 d	2 d	Tonscherben	150°	1.45	96	1.4755	1.4755	55°/11
1 d	2 d	Tonscherben	200°	2.16	85	1.4788	1.4748	55°/11
1 d	2 d	Seesand (0.2–0.3 mm)	150°	0.75	95	1.4755	1.4743	55°/11
1 d	2 d	Kieselgur	150°	1.3	96	1.4753	1.4753	55°/11
1 d	2 d	Aktiv-Kohle	150°	1.70	75	1.4775	1.4755	55°/11
1 e	2 e	Tonscherben	200°	0.55	86	1.5375	1.5265*)	48–49°/6
1 f	2 f	Tonscherben	200°	0.46	80	1.4992	1.4943	46–47°/1

*) Nach der Destillation erhält man das farblose reine Enthiol.

[556/65]

© Verlag Chemie, GmbH. 1966 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher Sammelnummer 3635 – Fernschreiber 465516 vchwh d – Telegrammadresse: Chemie-Verlag Weinheim/Bergstr.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 260. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 23. – Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. – Druck: Buchdruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr.