

- [6] U.S. Patent, 2666056 (12. Jan. 1954); Brit. Patent, 710266 (9. Juni 1954).
 [7] U.S. Patent, 2576279, (27. Nov. 1951); W. R. BOON, H. C. CARRINGTON, N. GREENHALG & C. H. VASEY, J. chem. Soc. 1954, 3263.
 [8] H. ADKINS & H. BILICA, J. Amer. chem. Soc. 70, 695 (1948).
 [9] J. STANEK & J. SIDLO, Chem. Listy 47, 471 (1953), Chem. Abstr. 48, 3370 (1954); Českoslov. Farmac. 2, 117 (1953), Chem. Abstr. 49, 6123 (1955).
 [10] I. DASS & S. DUTT, Proc. Indian Acad. Sci. 8, 158 (1938).
 [11] J. TAFEL & A. WEINSCHENK, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3383 (1900).
 [12] E. JOLLES, Gazz. chim. ital. 68, 488 (1938).
 [13] A. FAIRFULL & D. PEAK, J. Chem. Soc. 1955, 796.

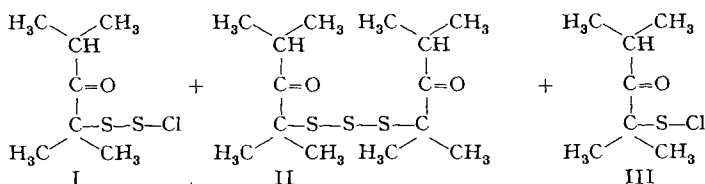
271. Reaktionen von Diisopropylketon mit Schwefelchloriden

von M. Harris und J. Feisst

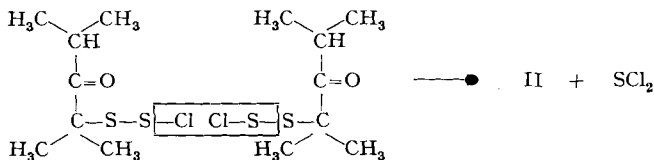
(10. II. 66)

Bei der Reaktion von Schwefelchloriden mit verschiedenen einfachen Ketonen entstehen höchst unangenehm riechende Verbindungen und spröde Harze unbekannter Struktur. So ergeben z. B. Aceton und Schwefelchloride je nach Molverhältnis dunkelgefärbte, spröde, tiefschmelzende Harze. Zum besseren Verständnis solcher Reaktionen wurde die Einwirkung von Schwefelchloriden auf Diisopropylketon näher untersucht. Diese Verbindung besitzt nur zwei aktive Wasserstoffatome; damit ist die Möglichkeit einer Bildung von linearen Polymeren oder cyclischen Produkten gegeben.

Diskussion der Resultate. – *Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Diisopropylketon.* Sämtliche Reaktionen wurden durch Zutropfen von Dischwefeldichlorid zu einer Lösung von Diisopropylketon in Chloroform bei 50–60° mit etwas Aluminiumchlorid als Katalysator ausgeführt. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung wurden die Reaktionsprodukte fraktioniert destilliert. Ausgehend von äquimolaren Mengen Dischwefeldichlorid und Diisopropylketon wurden drei Reaktionsprodukte erhalten:

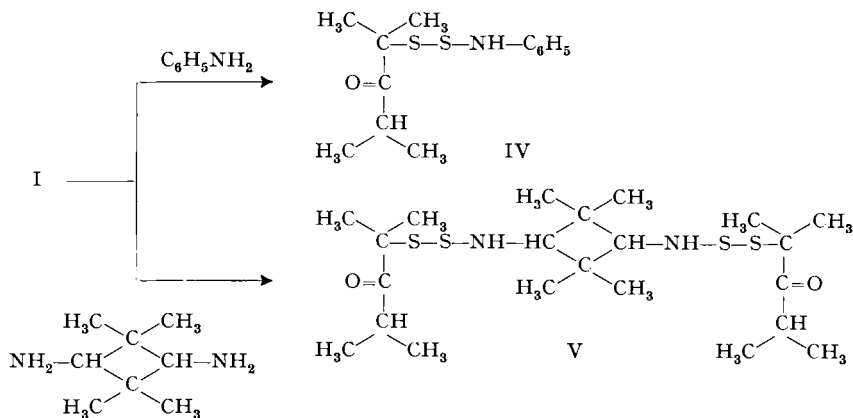


Das Hauptprodukt, (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (I), welches in einer Ausbeute von 60% entsteht, ist eine unangenehm riechende, orange Flüssigkeit. Das Trisulfid II ist eine farblose kristalline Substanz vom Smp. 64–65°. Sie wird wahrscheinlich durch Zersetzung von I bei der Reaktion oder beim Destillieren gebildet:



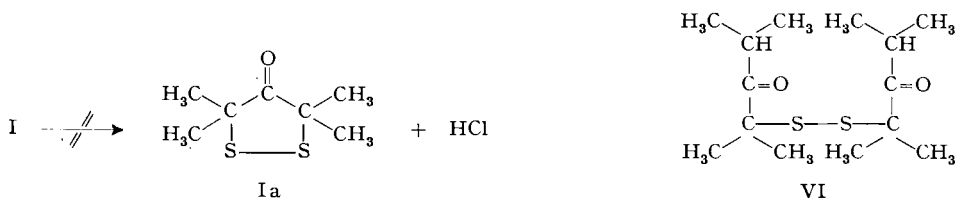
Die Reaktion vom Schwefeldichlorid mit einer weiteren Molekel Diisopropylketon führt zum Sulfenylchlorid III. Nach ARIVAN & WILES [1] kann ein Dischwefelchlorid Chlor abspalten, so dass Tetrasulfide gebildet werden. Daher ist es denkbar, dass II durch Abspaltung von Chlor aus I und III entsteht. Ein Tetrasulfid wurde jedoch nicht im Reaktionsgemisch gefunden.

(2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (I) reagiert spontan mit Aminen:



Die Produkte IV und V bilden geruch- und farblose Kristalle.

Das cyclische Produkt Ia konnte jedoch nicht durch Behandeln von I mit Triäthylamin in Acetonitril erhalten werden.

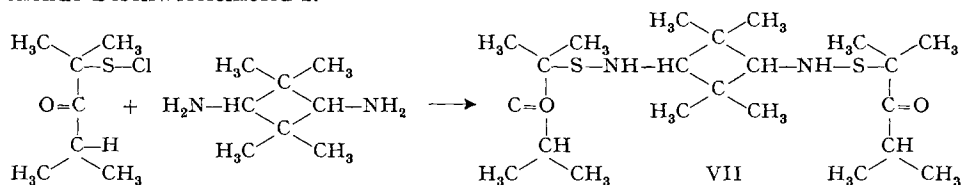


Wirkt Dischwefeldichlorid auf einen Überschuss an Diisopropylketon ein, so bildet sich hauptsächlich das Disulfid VI. Vermutlich entsteht hierbei zuerst das Dischwefelchlorid I, welches dann mit weiterem Diisopropylketon zum Disulfid reagiert. Tatsächlich reagiert das Dischwefelchlorid I mit Diisopropylketon unter Bildung des Disulfides VI.

Bei der Behandlung von Diisopropylketon mit einem Überschuss an Dischwefeldichlorid entsteht das Sulfenylchlorid III in einer Ausbeute von 10–20% neben einer beträchtlichen Menge einer dunklen, zähen Substanz.

Reaktion von Diisopropylketon mit Schwefeldichlorid. Die Reaktion äquimolarer Mengen Diisopropylketon und Schwefeldichlorid bei 50–60° ergab das Sulfenylchlorid III in 50% Ausbeute, ausserdem wurde das Disulfid VI in 10–20% Ausbeute isoliert. Dessen Bildung kann mechanistisch durch Elimination des Chlors entweder aus 2 Mol. III oder aus III und Schwefeldichlorid und weiterer Reaktionen mit einer Molekel Diisopropylketon erklärt werden, oder auch durch vorausgegangene Disproportionierung von Schwefeldichlorid in Dischwefeldichlorid und Chlor.

Das Sulfonylchlorid III reagiert mit Aminen bedeutend träger als das entsprechende Dischwefelchlorid I.



Experimenteller Teil

Die Kernresonanzspektren wurden in CDCl_3 mit Tetramethylsilan ($\delta = 0$) als innerem Standard auf einem Spektrometer VARIAN A 60 aufgenommen.

Reaktionen von Diisopropylketon mit Dischwefeldichlorid. 40,5 g (0,3 Mol) Dischwefeldichlorid wurden unter Rühren zu einer Mischung von 34,2 g (0,3 Mol) Diisopropylketon, 100 ml Chloroform und etwas Aluminiumchlorid als Katalysator getropft, wobei die Temperatur auf 50° gehalten wurde; dann wurde noch 4 Std. lang gerührt, wobei Salzsäure entwich und die Lösung allmählich dunkelbraun wurde. Chloroform und nicht umgesetztes Diisopropylketon wurden im Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Die erste Fraktion, Sdp. $32^\circ/0,1$ Torr (ca. 5 g), war *2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfonylchlorid* (III). NMR.-Spektrum: S = 1,13 (Dublett, 6 H); 1,5 (6 H); 3,40 (Septett, 1 H) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCIS}$	Ber. C 46,53	H 7,25	Cl 19,62	S 17,75%
(180,7)	Gef. ,, 46,39	,, 7,32	,, 19,50	,, 17,63%

Die zweite, orange Fraktion, Sdp. $54^\circ/0,1$ Torr, 40 g (60% Ausbeute), stellte das sehr widerlich riechende *(2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid* (I) dar. NMR.-Spektrum: S = 1,09 (Dublett, 6 H); 1,65 (6 H); 3,20 (Septett, 1 H) ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCIS}_2$	Ber. C 39,52	H 6,16	Cl 16,66	S 30,14%
(212,8)	Gef. ,, 39,44	,, 6,05	,, 16,64	,, 29,90%

Aus dem dunkelbraunen Destillationsrückstand kristallisierte nach einiger Zeit das *Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-trisulfid* (II) aus; es wurde mit Methanol extrahiert und umkristallisiert, Smp. $64\text{--}65^\circ$. NMR.-Spektrum: S = 1,08 (Dublett, 12 H); 1,52 (12 H); 3,21 (Septett, 2 H) ppm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_3$	Ber. C 52,0	H 8,07	S 29,8 %	Mol.-Gew. 322,5
	Gef. ,, 52,17	,, 8,06	,, 29,65%	,, 324

Reaktion von (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (I) mit Anilin. Zu einer Lösung von (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (I) in Äther wurde unter Rühren soviel Anilin hinzugegeben, dass die rötliche Farbe von I verschwand. Das Anilin-hydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Petroläther umkristallisiert; farblose Nadeln von *2,4-Dimethyl-2-anilinodithio-pentan-3-on* (IV), Smp. $94\text{--}95^\circ$. Ausbeute quantitativ. NMR.-Spektrum: S = 1,00 (Dublett, 6 H); 1,59 (6 H); 3,15 (Septett, 1 H); 6,88–7,4 (Multipllett, 5 H); 5,42 (1 H) ppm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ONS}_2$ (269,4)	Ber. C 57,95	H 7,11	S 23,81%	Gef. C 57,94	H 7,10	S 23,71%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Kondensation von (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (I) mit 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiamin. Eine Lösung von (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid wurde mit einem Überschuss von Tetramethylcyclobutandiamin (*cis/trans*-Gemisch) beschickt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit $0,1\text{N}$ NaOH und Wasser gewaschen und getrocknet (Ausbeute quantitativ). Durch Umkristallisieren aus Äthylacetat wurde das *trans-N,N'-Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)dithio)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutandiamin* (V) gewonnen, Smp. $158\text{--}160^\circ$. Nach Eindampfen des Filtrates verblieb ein weisser Rückstand, welcher nach fraktionierter Kristallisation aus Äthanol die *cis*-Form ergab, Smp. $128\text{--}129^\circ$.

<i>trans</i> - $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_4$ (494,9)	Ber. C 53,61	H 8,59	S 26,02%	Gef. C 53,36	H 8,66	S 25,95%
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Kondensation von (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid mit Diisopropylketon. (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (5 g) wurde in 20 ml Diisopropylketon 16 Std. auf 70° erhitzt. Nach Entfernung von überschüssigem Diisopropylketon wurde der braune Rückstand im Vakuum destilliert. Die bei 96–111°/0,06 Torr übergehende Fraktion wurde wiederholt durch eine 25 cm lange VIGREUX-Kolonnen destilliert und ergab *Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-disulfid* (VI), Sdp. 112°/0,1 Torr. Ausbeute 60–70%. NMR-Spektrum: (CDCl₃): S = 1,10 (Dublett, 12 H); 1,46 (12 H); 3,25 (Septett, 2 H) ppm.

C₁₄H₂₆O₂S₂ (290,5) Ber. S 22,22% Gef. S 22,08%

Reaktion von Dischwefeldichlorid mit Überschuss an Diisopropylketon. Dischwefeldichlorid (6,8 g; 0,05 Mol) wurde langsam zu 22,8 g (0,2 Mol) Diisopropylketon, welches wenig Aluminiumchlorid enthielt, unter Rühren hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde darauf 16 Std. auf 50° erwärmt. Danach wurde das überschüssige Diisopropylketon im Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Die Destillation des Rückstandes ergab ein in Analyse und NMR.-Spektrern mit VI identisches Produkt in einer Ausbeute von 8 g (55% berechnet auf S₂Cl₂), Sdp. 112° C/0,1 Torr.

Reaktion von Diisopropylketon mit Überschuss an Dischwefeldichlorid. Zu einer Mischung von 19,4 g (0,17 Mol) Diisopropylketon, 70 ml Chloroform und wenig Aluminiumchlorid wurden 47,2 g (0,35 Mol) Dischwefeldichlorid unter Rühren getropft. Danach wurde noch 20 Std. bei 50° gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes wurde in 20–30% Ausbeute ein Produkt erhalten, dessen NMR.-Spektrern und Analyse mit denjenigen des schon bekannten 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorids (III) identisch waren.

Reaktion von Diisopropylketon mit Schwefeldichlorid. Zu 22,8 g (0,2 Mol) Diisopropylketon in 75 ml Chloroform und einigen Körnchen Aluminiumchlorid wurden 20,1 g (0,2 Mol) Schwefeldichlorid unter Rühren bei 30° langsam gefügt, danach wurde noch 4 Std. lang gerührt. Das Chloroform wurde im Vakuum entfernt, und der Rückstand fraktioniert destilliert. Auf Grund von NMR.-Spektrern und Analyse konnten die erste Fraktion, Sdp. 35°/0,1 Torr, als 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorid (III), und die zweite Fraktion, Sdp. 112°/0,1 Torr, als *Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-disulfid* (VI) identifiziert werden.

Reaktion von 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorid mit 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiamin. 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorid (III) wurde unter Rühren zu einem in Äther gelösten Überschuss (10–20%) von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandiamin (*cis, trans*-Isomerengemisch) gefügt. Nach Filtration des gebildeten Niederschlages wurde das Filtrat vollständig eingedampft. Der Rückstand, bestehend aus einem Isomerengemisch von *cis*- und *trans*-N,N'-*Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenyl)-2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutandiamin* (VII), wurde aus wässrigem Alkohol umkristallisiert; Smp. 105–115°.

C₂₂H₄₂O₂N₂S₂ (430,7) Ber. C 61,35 H 9,83% Gef. C 61,58 H 10,14%

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Einwirkung äquimolarer Mengen Dischwefeldichlorid auf Diisopropylketon entstehen (2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-dischwefelchlorid (60%), 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorid und *Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-trisulfid*. Mit einem Überschuss an Diisopropylketon entsteht hauptsächlich *Bis-(2,4-dimethyl-3-oxo-2-pentyl)-disulfid*. Ein Überschuss an Dischwefeldichlorid ergibt das entsprechende Sulfenylchlorid neben braunem Harz. Die Reaktion von Schwefeldichlorid mit Diisopropylketon führt zu 2,4-Dimethyl-3-oxo-2-pentansulfenylchlorid (50%) und dessen Disulfid (10–20%).

EASTMAN RESEARCH AG
Badenerstrasse 600
8048 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

[1] Z. S. ARIYAN & L. A. WILES, J. chem. Soc. 1961, 4510.