

**Über den Verlauf der  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Diketodisulfid-Bildung durch  
Einwirkung von Schwefel auf  $\alpha$ -Mercaptoketone**  
(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel  
und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 47. Mitt<sup>1</sup>).

Von

**F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus<sup>2</sup>**

Aus dem Institut für Technische Chemie der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. März 1965)

Die Bildung von Bis-[pentanon-(3)-yl-(2)]-disulfid aus  $\alpha$ -Mercaptopentanon-(3) und elementarem Schwefel in Gegenwart von katalytischen Mengen Amin ist, wie durch den Einsatz von radioaktivem Schwefel festgestellt werden konnte, eine Dehydrierung, wobei der elementare Schwefel ausschließlich in Schwefelwasserstoff übergeht.

The formation of bis-[pentanon-(3)-yl-(2)]-disulfide from  $\alpha$ -mercaptopentanon-(3) and elementary sulfur in the presence of catalytic amounts of amines is a dehydrogenation reaction, as was shown by means of radioactive sulfur. The elementary sulfur is quantitatively converted to hydrogen sulfide.

Im Zuge unserer Untersuchungen über den Mechanismus der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion<sup>3</sup> und der Reaktion zur Bildung von Imidazolin- $\Delta^3$ -thionen-(5) bei der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Acetophenon<sup>4</sup> war es notwendig, den

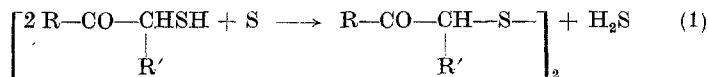
<sup>1</sup> 46. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer und A. V. Grenacher, Mh. Chem. **96**, 741 (1965).

<sup>2</sup> Teil der Dissertat. A. Saus, Techn. Hochsch. Aachen, 1964.

<sup>3</sup> F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. **94**, 1029, 1047 (1963); **95**, 24 (1964); F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem, Angew. Chem. **75**, 1050 (1963).

<sup>4</sup> F. Asinger, M. Thiel, P. Püchel, F. Haaj und W. Schäfer, Ann. Chem. **660**, 85 (1962); F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Mütting, Ann. Chem. **661**, 95 (1963); F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaj, Ann. Chem. **672**, 134 (1964).

Verlauf der früher<sup>5</sup> von uns beschriebenen Dehydrierungsreaktion von  $\alpha$ -Mercaptoketonen zu  $\alpha, \alpha'$ -Diketodisulfiden genauer kennenzulernen. Diese Reaktion, der formal folgende Gleichung entspricht,



erfolgt besonders in Gegenwart geringer Mengen von Ammoniak oder Aminen rasch. Sie wurde für einfache Mercaptane bereits von *McMillan* und *King*<sup>6</sup> beschrieben, verläuft dort aber wegen der fehlenden aktivierenden nachbarständigen Carbonylgruppe wesentlich gemäßigter. Wir haben die Reaktion am Beispiel des in der SH-Gruppe mit radioaktivem Schwefel markierten 2-Mercaptopentanon-(3) (II) und inaktivem elementarem Schwefel bzw. von inaktivem II mit radioaktivem elementarem Schwefel untersucht (<sup>35</sup>S = S\*). Diesen Untersuchungen gingen Versuche über den SH-Austausch zwischen II und H<sub>2</sub>S voraus. Zu diesem Zweck wurde je 1 mMol S\*-markiertes II mit 0,5 mMol H<sub>2</sub>S in Gegenwart von 30  $\mu$ l Di-n-butylamin im geschlossenen Reaktionsgefäß verschiedene Zeiten (Thermostat) geschüttelt. Die anschließende radiometrische Analyse des H<sub>2</sub>S zeigte, daß ein SH-Austausch eintritt, der nach 18 Stdn. zum Gleichgewicht (50%) führt. Aus diesem Grunde wurde bei der Dehydrierung der  $\alpha$ -Mercaptoketone, die schnell verlief, der frei werdende Schwefelwasserstoff mittels eines N<sub>2</sub>-Stromes sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dadurch war der SH-Austausch ausgeschaltet und das Reaktionsgleichgewicht [vgl. Gleichung (1)] völlig nach rechts verschoben.

S\*-markiertes II wurde durch saure Hydrolyse des bei der gemeinsamen Einwirkung von Ammoniak und elementarem S\* auf Diäthylketon erhältlichen S\*-markierten 2,2,4-Triäthyl-5-methyl-thiazolins- $\Delta^3$  (I) dargestellt<sup>7, 8</sup>. Da die Umsetzung zwischen II und Schwefel in Gegenwart von Spuren Di-n-butylamin stürmisch vor sich geht, wurden die Reaktionspartner bei -70° gemischt, anschließend allmählich auf Raumtemperatur erwärmt und der frei werdende Schwefelwasserstoff mittels eines Stickstoffstromes in 5 n-NaOH geleitet.

Für die radiometrische Analyse wurde der Schwefelwasserstoff mit 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und der Schwefel des entstehenden Bis-[pentanon-(3)-yl-(2)]-disulfids (III) nach der Methode von *Schöniger*<sup>9</sup> am Pt-Kontakt zum Sulfat oxydiert und die als BaSO<sub>4</sub> radiologisch ausgemessenen Proben in Beziehung zu gleichzeitig aufgenommenen Eichwerten gesetzt (Tab. 1 und 2).

<sup>5</sup> F. Asinger, M. Thiel und H. G. Hauthal, Ann. Chem. **615**, 70 (1958).

<sup>6</sup> F. H. McMillan und J. A. King, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 4143 (1948).

<sup>7</sup> Vgl. F. Asinger, M. Thiel und E. Pallas, Ann. Chem. **602**, 37 (1957).

<sup>8</sup> F. Asinger, W. Schäfer und G. Herkelmann, Ann. Chem. **672**, 179 (1964).

<sup>9</sup> W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123, und **1956**, 869.

Tabelle 1. Aktivitätsraten der Eichproben und des bei der Dehydrierung von S\*-markiertem 2-Mercaptopentan-3(II) mit radio-inaktivem Schwefel in Gegenwart von Di-n-butylamin erhaltenen H<sub>2</sub>S und Bis-[pentan-3(2)-yl]-disulfids (III)

Eichung		Schwefelwasserstoff		III	
BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min	BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min	BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min
4,43	4 713	10,25	10 504	14,08	0
6,82	8 140	12,30	12 098		
11,00	11 082				
15,78	14 714				
19,54	17 175				
21,03	18 143				
25,34	20 022				

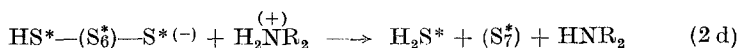
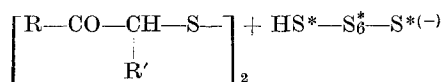
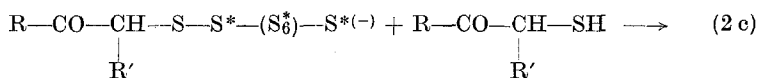
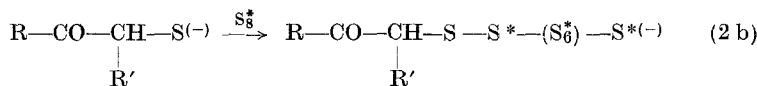
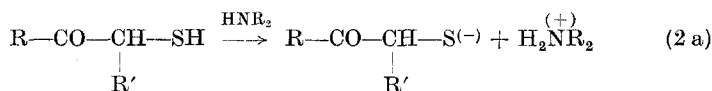
Tabelle 2. Aktivitätsraten der Eichproben und des bei der Dehydrierung von 2-Mercaptopentan-3(II) mit radioaktivem Schwefel erhaltenen H<sub>2</sub>S und Bis-[pentan-3(2)-yl]-disulfids (III)

Eichung		Schwefelwasserstoff		III	
BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min	BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min	BaSO <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min
4,43	4 713	9,21	9 606	10,05	0
6,82	8 140	14,20	13 510		
11,00	11 082	16,45	15 251		
15,78	14 714				
19,54	17 175				
21,03	18 143				
25,34	20 022				

Ausgehend von S\*-markiertem II und radio-inaktivem Schwefel enthielt der Schwefelwasserstoff keine und das Bis-[pentan-3(2)-yl]-disulfid (III) die gesamte Aktivität. Bei umgekehrter S\*-Markierung wies II keine und der Schwefelwasserstoff die gesamte Aktivität auf. Dies geht aus dem Vergleich der bei gleicher Flächendichte, d. h. gleicher Menge an BaSO<sub>4</sub> je Flächeneinheit, gemessenen Aktivitätsraten aus dem Schwefelwasserstoff bzw. Disulfid (III) mit den entsprechenden Eichwerten hervor.

Als Resultat der Messungen ergibt sich eindeutig, daß der elementare Schwefel als rein dehydrierendes Agens wirkt und die Reaktion streng nach Gleichung (1) verläuft.

Für den Reaktionsablauf [Gleichungsfolge (2)] nehmen wir an, daß zunächst Amin und II zu Ammoniummercaptid reagieren. Das Mercaptid spaltet elementaren Schwefel auf und addiert ihn zum Polythionat. Dieses wird durch weiteres II unter III-Bildung und Entstehung von Ammoniumpolysulfid abgebaut. Letzteres zerfällt in H<sub>2</sub>S, Schwefel und Amin [Gleichungsfolge (2)].



Wir danken dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung für die finanzielle Ermöglichung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

#### *S*<sup>\*</sup>-markiertes 2,2,4-Triäthyl-5-methyl-thiazolin-Δ<sup>3</sup> (I) \*

3,2 g (0,1 g-Atom) elementarer radioaktiver Schwefel (S<sup>\*</sup>) (spezif. Akt. 6 μC/g) und 17,2 g (0,2 Mol) Diäthylketon werden in einem mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Kolben unter Rühren mit NH<sub>3</sub> begast. Nach 5 Stdn., in denen das Reaktionsgemisch sich tief braun färbt und auf ca. 35° erwärmt, wird das entstandene I mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt 5mal mit 10 ml Wasser gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und im Vak. destilliert. Ausb. 10,9 g (59%) I vom Sdp.<sub>1</sub> 48—48,5°.

*Pikrat*, Schmp. 92° (Methanol), nach<sup>7</sup> 92°.

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NS (185,3) Ber. C 64,81, H 10,33, N 7,56, S 17,30.

Gef. C 64,52, H 10,43, N 7,61, S 17,54.

#### *S*<sup>\*</sup>-markiertes 2-Mercaptopentanon-(β) (II) \*\*

9,5 g (0,05 Mol) I werden mit 40 ml Wasser und 6 ml konz. HCl versetzt und 2 Stdn. bei 55—60° gerührt. Beim Abkühlen bilden sich zwei Schichten aus. Die wäßrige wird 2mal mit je 20 ml Petroläther (40/60°) ausgeschüttelt, der Petrolätherextrakt mit der organischen Phase vereinigt und daraus II mit 2*n*-NaOH extrahiert. Durch Ansäuern der alkal. Lösung mit 2*n*-HCl scheidet sich II ab. Nach 2maligem Ausäthern der wäßr. Schicht mit je 20 ml Petrol-

\* Durch Verwendung von radioaktivem elementarem Schwefel erhält man nach gleicher Vorschrift inaktives I<sup>7</sup>.

\*\* Durch Einsatz von radioaktivem I erhält man nach gleicher Vorschrift radioinaktives II<sup>7,8</sup>.

äther wäscht man die vereinigten Auszüge neutral, trocknet ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und destilliert. Ausb. 4,3 g (74%) II, Sdp.<sub>9</sub> 48—49°.

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS}$  (118,2) Ber. C 50,81, H 8,53, S 27,13.

Gef. C 50,88, H 8,62, S 27,32.

Mol.-Gew. 115 (1,4-Dioxan)

#### Allgemeine Vorschrift für die radiometrische Analyse

Die radiometrisch zu analysierenden Proben werden oxydiert und das Sulfat in bekannter Weise als Bariumsalz gefällt. Beliebige Mengen des  $\text{BaSO}_4$  filtriert man über Blaubandfilter, die vorher nacheinander mit 10 ml 2*n*-HCl, 10 ml destill. Wasser und 20 ml Aceton gewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Nach dem Aufbringen des Niederschlags (*Hahnsche Nutsche*) wird das  $\text{BaSO}_4$  wie das Filter gewaschen und getrocknet. Anschließend mißt man die Radioaktivität unter Konstanthalten der Geometrie der Meßanordnung. Die in Abhängigkeit von der Flächendichte (Menge  $\text{BaSO}_4$  je Flächeneinheit) gemessenen Aktivitätsraten (= Impulsraten minus Nullraten) trägt man in Form eines Aktivitäts—Flächendichte-Diagramms auf.

Für die Eichung wird radioaktiver Schwefel gleicher spezif. Aktivität wie der für das Experiment verwendete oxydiert, als  $\text{BaSO}_4$  gefällt, radiometrisch gemessen und die Werte in das Aktivitäts—Flächendichte-Diagramm eingetragen. Durch Vergleich der bei gleicher Flächendichte erhaltenen Aktivitätsraten der Proben mit denen der Eichwerte erhält man die gesuchte Aktivitätsverteilung.

#### *SH-Austausch zwischen $\text{H}_2\text{S}$ und $\text{S}^*$ -markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II)*

Proben von je 118 mg (1 mMol)  $\text{S}^*$ -markiertem II, 12 ml (0,5 mMol bei 23°, 754 Torr)  $\text{H}_2\text{S}$  und 0,03 ml Di-*n*-butylamin werden in Phiolen von je 14 ml Inhalt gefüllt und bei 23°  $\pm$  0,5° in einem Thermostaten geschüttelt.

Für die radiometrische Untersuchung des  $\text{H}_2\text{S}$  entnimmt man nach bestimmten Zeiten den gasförmigen Inhalt der Phiolen mittels einer 5 ml Gaspritze und befreit das  $\text{H}_2\text{S}$  von Spuren Amin und  $\text{S}^*$ -markiertem II dadurch, daß je 3,00 ml Gasgemisch gaschromatographisch getrennt werden.

#### *Trennbedingungen*

Säule: Material V 4 A, 5 m Länge, 5 mm Innendurchmesser, Bis-[2-*n*-butoxyäthyl]phthalat] + 15% Trikresylphosphat, C-22 Firebrick 42/60.

Detektor: Leitfähigkeitsmeßbrücke: 0—200 mA.

Einlaßtemp.: 20°  $\pm$  0,5°.

Kolonntemp.: 20°  $\pm$  0,5°.

Trägergas:  $\text{H}_2$ , Vordruck 1,4 atü.

Durchflußmenge: 140 ml/min.

Gesamtretentionszeit für  $\text{H}_2\text{S}$ : 260 sek.

Trennungsgrad: 100%.

Theoretische Trennstufenzahl: ca. 3000.

Das den Chromatographen verlassende  $\text{H}_2\text{S}$  wird in 20 ml 5*n*-NaOH geleitet, mit 5 ml 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Sulfat oxydiert und dieses als  $\text{BaSO}_4$  gefällt.

Die radiometrische Analyse der Sulfatproben ergibt folgende Werte (Tab. 3), aus denen man mit Hilfe der mittleren spezif. Aktivitätsrate der Eichproben den SH-Austausch berechnet. Die Eichwerte erhält man auf

gleiche Weise durch Oxydation von ca. 15 mg S\*-markiertem II nach *Schöniger*<sup>9</sup> (Tab. 4).

Tabelle 3. SH-Austausch zwischen H<sub>2</sub>S und S\*-markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II) bei 23° in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Eichung Mittl. spezif. Akt. des 100 proz. aktiven BaS*O <sub>4</sub> Imp. cm <sup>3</sup> /min. mg	Verweilzeit min	H <sub>2</sub> S als BaS*O <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp./min	spezif. Akt. Imp. cm <sup>3</sup> /min. mg	SH-Aus- tausch %
168	20	5,57	96	17,2	10,2
168	60	4,45	136	30,6	18,2
168	180	4,96	296	59,7	35,5
168	390	6,75	495	73,3	43,6
168	960	7,27	596	82,0	48,8
168	2100	13,55	1161	85,7	51,0

Tabelle 4. Eichwerte: Spezif. Aktivität von S\*-markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II) nach Überführung in BaSO<sub>4</sub>

BaS*O <sub>4</sub> mg/cm <sup>2</sup>	Aktivität Imp/min	spezif. Aktivität Imp. cm <sup>3</sup> /min. mg
5,74	971	169,2
8,92	1502	168,4
11,08	1854	167,3
16,26	2714	166,9
mittl. spezif. Aktivität		168

*Bis-[pentanon-(3)-yl-(2)]-disulfid (III) durch Oxydation von 2-Mercaptopentanon-(3) (II) mit radioaktivem elementarem Schwefel*

3,70 g (31,3 mMol) II und 0,50 (15,6 mg-Atom) elementarer S\* (spezif. Akt. 6 µC/g) werden in geschlossener Apparatur unter N<sub>2</sub> auf — 70° gekühlt und nach Zugabe von 3 Tropfen Triäthylamin auf Raumtemp. erwärmt. Bei Zugabe des Amins tritt sofort Braunfärbung des Gemisches ein. Ein durch das Reaktionsgemisch geleiteter trockener N<sub>2</sub>-Strom treibt das oberhalb — 58° entstehende H<sub>2</sub>S in zwei mit je 50 ml 5*n*-NaOH beschickte Waschflaschen. Nach beendeter Reaktion (1,5 Stdn.) oxydiert man das Sulfid der vereinigten alkal. Lösungen durch Kochen mit 5 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, neutralisiert die Lösung mit 3*n*-HCl, fügt 10 ml konz. HCl zu, führt die Lösung in einen 250 ml Meßkolben über und füllt zur Marke auf. Aus 100 ml dieser Lösung erhält man gravimetrisch 1,444 g BaSO<sub>4</sub>.

Gesamtausb.: 1,444 g BaSO<sub>4</sub>. 2,5 = 3,610 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,527 g (99,2% d. Th.) H<sub>2</sub>S.

*Aktivität des H<sub>2</sub>S.* Das BaSO<sub>4</sub> wird in Wasser aufgeschlämmt, in kleinen Portionen ausgewogen und radiometrisch gemessen (vgl. allgemeine Vorschrift S. 1269). Die in Abhängigkeit von der Flächendichte (mg BaSO<sub>4</sub>/cm<sup>2</sup>) erhaltenen Aktivitäten zeigt Tab 2.

*Aktivität von III.* Der im Reaktionsgefäß verbleibende Rückstand wird in einer Mikrodestillationsapparatur im Vak. rektifiziert. Ausb. 3,3 g (90%) III vom Sdp.<sub>5</sub> 146—148°.

*Bis-Semicarbazon*: Schmp. 185° (n-Propanol); nach<sup>5</sup>: 185°.

Etwa 10 mg III werden nach *Schöniger*<sup>9</sup> oxydiert und, wie beschrieben, als BaSO<sub>4</sub> radiometrisch untersucht (Tab. 2).

*Eichwerte*: Etwa 6 mg S\* (spezif. Akt. 6  $\mu$ C/g) werden nach *Schöniger*<sup>9</sup> zum Sulfat oxydiert, als BaSO<sub>4</sub> ausgefällt und dieses portionsweise (vgl. S. 1269) radiometriert (Tab. 1 und 2).

*S\*-markiertes Bis-[pentanon-(3)-yl-(2)-disulfid] (III) durch Oxydation von S\*-markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II) mit elementarem radioinaktivem Schwefel*

3,70 g (31,3 mMol) S\*-markiertes II und 0,50 g (15,6 mg-Atom) radioinaktiver Schwefel werden in Gegenwart von 3 Tropfen Triäthylamin, wie beschrieben, umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhält man:

*H<sub>2</sub>S-Ausbeute*: 3,58 g BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 0,523 g (98%) H<sub>2</sub>S.

*III-Ausbeute*: 3,0 g (83%) II, Sdp.<sub>5</sub> 146—148°.

*Bis-Semicarbazon*: Schmp. 185° (n-Propanol); nach<sup>5</sup>: 185°.

*H<sub>2</sub>S-Aktivität*: 14,08 mg BaSO<sub>4</sub>/cm<sup>2</sup> ergeben die Aktivitätsrate 0 (Tab. 1).

*Aktivität von III*: Etwa 10 mg III werden nach *Schöniger*<sup>9</sup> oxydiert und in Form von BaSO<sub>4</sub> radiometrisch analysiert. 10,25 mg BaSO<sub>4</sub>/cm<sup>2</sup> ergeben 10 504 Imp./min (100% d. Th.) (vgl. Tab. 1, S. 1267).

*Eichwerte*: Die Eichwerte sind mit den in Tab. 2 wiedergegebenen Werten identisch.