

**Über den Verlauf der α, α' -Diketodisulfid-Bildung durch
Einwirkung von Schwefel auf α -Mercaptoketone**
(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel
und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 47. Mitt¹).

Von

F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus²

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 α -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 α -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*-Reaktion³ und der Reaktion zur Bildung von Imidazolin- Δ^3 -thionen-(5) bei der gemeinsamen Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Acetophenon⁴ war es notwendig, den

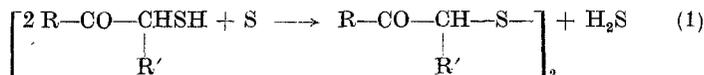
¹ 46. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer und A. V. Grenacher, Mh. Chem. **96**, 741 (1965).

² Teil der Dissertat. A. Saus, Techn. Hochsch. Aachen, 1964.

³ 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).

⁴ 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 früher⁵ von uns beschriebenen Dehydrierungsreaktion von α -Mercaptoketonen zu α, α' -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*⁶ 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 (³⁵S = S*). Diesen Untersuchungen gingen Versuche über den SH-Austausch zwischen II und H₂S voraus. Zu diesem Zweck wurde je 1 mMol S*-markiertes II mit 0,5 mMol H₂S in Gegenwart von 30 μ l Di-n-butylamin im geschlossenen Reaktionsgefäß verschiedene Zeiten (Thermostat) geschüttelt. Die anschließende radiometrische Analyse des H₂S zeigte, daß ein SH-Austausch eintritt, der nach 18 Stdn. zum Gleichgewicht (50%) führt. Aus diesem Grunde wurde bei der Dehydrierung der α -Mercaptoketone, die schnell verlief, der frei werdende Schwefelwasserstoff mittels eines N₂-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- Δ^3 (I) dargestellt^{7, 8}. 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. H₂O₂ und der Schwefel des entstehenden Bis-[pentanon-(3)-yl-(2)]-disulfids (III) nach der Methode von *Schöniger*⁹ am Pt-Kontakt zum Sulfat oxydiert und die als BaSO₄ radiologisch ausgemessenen Proben in Beziehung zu gleichzeitig aufgenommenen Eichwerten gesetzt (Tab. 1 und 2).

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

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

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

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

⁹ 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 H₂S und Bis-[pentan-3(2)-yl]-disulfids (III)

Eichung		Schwefelwasserstoff		III	
BaSO ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp./min	BaSO ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp./min	BaSO ₄ mg/cm ²	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				

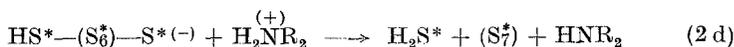
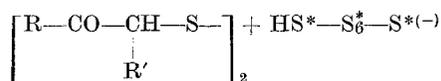
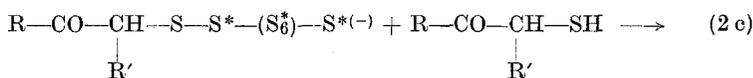
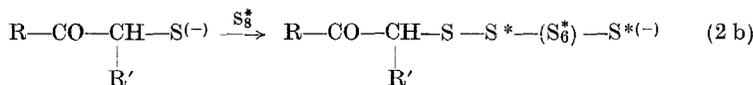
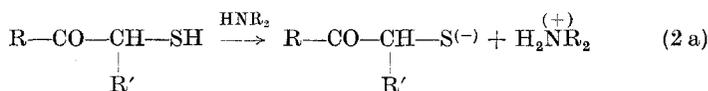
Tabelle 2. Aktivitätsraten der Eichproben und des bei der Dehydrierung von 2-Mercaptopentan-3(II) mit radioaktivem Schwefel erhaltenen H₂S und Bis-[pentan-3(2)-yl]-disulfids (III)

Eichung		Schwefelwasserstoff		III	
BaSO ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp./min	BaSO ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp./min	BaSO ₄ mg/cm ²	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 BaSO₄ 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 H₂S, Schwefel und Amin [Gleichungsfolge (2)].



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

Experimenteller Teil

S^{*}-markiertes 2,2,4-Triäthyl-5-methyl-thiazolin-Δ³ (I) *

3,2 g (0,1 g-Atom) elementarer radioaktiver Schwefel (S^{*}) (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 NH₃ 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 (Na₂SO₄) und im Vak. destilliert. Ausb. 10,9 g (59%) I vom Sdp.₁ 48—48,5°.

Pikrat, Schmp. 92° (Methanol), nach⁷ 92°.

C₁₀H₁₉NS (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^{*}-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 I⁷.

** Durch Einsatz von radioaktivem I erhält man nach gleicher Vorschrift radioinaktives II^{7,8}.

äther wäscht man die vereinigten Auszüge neutral, trocknet (Na_2SO_4) und destilliert. Ausb. 4,3 g (74%) II, Sdp.₉ 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 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 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 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 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 H_2S und S^ -markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II)*

Proben von je 118 mg (1 mMol) S^* -markiertem II, 12 ml (0,5 mMol bei 23°, 754 Torr) H_2S 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 H_2S entnimmt man nach bestimmten Zeiten den gasförmigen Inhalt der Phiolen mittels einer 5 ml Gaspritze und befreit das H_2S von Spuren Amin und 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: H_2 , Vordruck 1,4 atü.

Durchflußmenge: 140 ml/min.

Gesamtretentionszeit für H_2S : 260 sek.

Trennungsgrad: 100%.

Theoretische Trennstufenzahl: ca. 3000.

Das den Chromatographen verlassende H_2S wird in 20 ml 5*n*-NaOH geleitet, mit 5 ml 30proz. H_2O_2 zum Sulfat oxydiert und dieses als 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*⁹ (Tab. 4).

Tabelle 3. SH-Austausch zwischen H₂S und S*-markiertem 2-Mercaptopentanon-(3) (II) bei 23° in Abhängigkeit von der Verweilzeit

Eichung Mittl. spezif. Akt. des 100 proz. aktiven BaS*O ₄ Imp. cm ³ /min. mg	Verweilzeit min	H ₂ S als BaS*O ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp./min	spezif. Akt. Imp. cm ³ /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 BaSO₄

BaS*O ₄ mg/cm ²	Aktivität Imp/min	spezif. Aktivität Imp. cm ³ /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 μ C/g) werden in geschlossener Apparatur unter N₂ 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 N₂-Strom treibt das oberhalb — 58° entstehende H₂S 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. H₂O₂, 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 BaSO₄.

Gesamtausb.: 1,444 g BaSO₄. 2,5 = 3,610 g BaSO₄, entsprechend 0,527 g (99,2% d. Th.) H₂S.

Aktivität des H₂S. Das BaSO₄ wird in Wasser aufgeschlämmt, in kleinen Portionen ausgewogen und radiometrisch gemessen (vgl. allgemeine Vorschrift S. 1269). Die in Abhängigkeit von der Flächendichte (mg BaSO₄/cm²) 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.₅ 146—148°.

Bis-Semicarbazon: Schmp. 185° (n-Propanol); nach⁵: 185°.

Etwa 10 mg III werden nach *Schöniger*⁹ oxydiert und, wie beschrieben, als BaSO₄ radiometrisch untersucht (Tab. 2).

Eichwerte: Etwa 6 mg S* (spezif. Akt. 6 μ C/g) werden nach *Schöniger*⁹ zum Sulfat oxydiert, als BaSO₄ 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:

H₂S-Ausbeute: 3,58 g BaSO₄, entsprechend 0,523 g (98%) H₂S.

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

Bis-Semicarbazon: Schmp. 185° (n-Propanol); nach⁵: 185°.

H₂S-Aktivität: 14,08 mg BaSO₄/cm² ergeben die Aktivitätsrate 0 (Tab. 1).

Aktivität von III: Etwa 10 mg III werden nach *Schöniger*⁹ oxydiert und in Form von BaSO₄ radiometrisch analysiert. 10,25 mg BaSO₄/cm² 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.