

Der Verlauf der Umlagerung von Phenacylsulfenylmorpholid zu Phenylglyoxylsäurethionmorpholid in Gegenwart von Schwefel

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel
und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 48. Mitt.¹⁾)

Von

F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus²

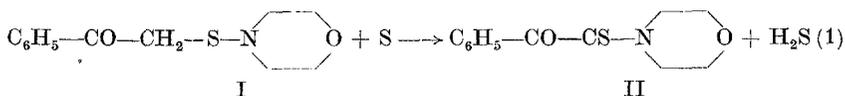
Aus dem Institut für Technische Chemie der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. März 1965)

Bei der Einwirkung von elementarem Schwefel auf Phenacylsulfenylmorpholid entsteht unter H₂S-Abspaltung Phenylglyoxylsäurethionmorpholid. Durch Einsatz von radioaktivem Schwefel wurde festgestellt, daß diese Umlagerungsreaktion über die Stufe einer *gem.* Dimercaptoverbindung verläuft.

Reaction of elementary sulfur with phenacylsulfenylmorpholide gives phenylglyoxylic acid thionmorpholide while hydrogen sulfide is eliminated. The rearrangement proceeds, as was shown by use of radioactive sulfur, via a *gem.* dimercaptocompound as intermediate.

Vor einiger Zeit berichteten wir über eine von uns zuerst am Beispiel des Phenacylsulfenylmorpholids (I) aufgefundene, bereits bei tiefen Temperaturen vor sich gehende und in Gegenwart von Schwefel besonders glatt ablaufende Umlagerungsreaktion von α -Oxosulfenamiden zu Glyoxylsäurethionamiden³:



¹ 47. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus, Mh. Chem. **96**, 1265 (1965).

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

³ F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Mitting, Ann. Chem. **661**, 95 (1963).

Aus I entsteht Schwefelwasserstoff und Phenylglyoxyssäurethionmorpholid (II).

Der Mechanismus dieser Umlagerung interessierte uns im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Verlauf der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion^{4, 5} und der Bildungsweise von 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- Δ^3 -thion-(5) aus elementarem Schwefel, gasförmigem Ammoniak und Acetophenon^{3, 6-9}.

Gl. 1 zeigt, daß der Schwefel formal als Wasserstoff-Akzeptor dient. Verwendet man als Komponenten äquimolare Mengen I und radioaktiven elementaren Schwefel (= S*) und treibt den während der Reaktion gebildeten Schwefelwasserstoff rasch mittels Stickstoff in eine Vorlage mit Lauge, so ergibt die in Zeitabständen durchgeführte radiometrische Analyse des Schwefelwasserstoffs und Thionamids II, daß beide Komponenten zu je 50% radioaktiv sind. Die Aktivitätsverteilung ist von Anfang bis Ende des Versuches konstant. Da die Versuchsführung praktisch keinen S-Austausch während der Reaktion zuläßt, ist nur *eine* Interpretation des Ergebnisses möglich: Während der Umlagerungsreaktion entsteht ein Zwischenprodukt mit zwei Schwefelatomen in gleicher Bindungsart, von denen eines radioaktiv und eines radioinaktiv ist; aus diesem Zwischenprodukt wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit radioaktiver und -inaktiver Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von radioinaktivem bzw. radioaktivem II abgespalten. Der Mechanismus von Gleichungsfolge (2) (s. S. 1274) entspricht diesem Befund.

Phenacylsulfonylmorpholid (I) spaltet Morpholin ab und bildet Phenylthioglyoxal (Gl. 2 a), das wieder Morpholin addiert und in ein geminales Thiolamin übergeht (Gl. 2 b). In Gegenwart von elementarem — hier radioaktivem — Schwefel und von katalytischen Mengen Morpholin wird das Thiolamin sulfhydryliert (Gl. 2 c). Die nach Gl. 2 c entstehende instabile *gem.* Dimercaptoverbindung spaltet gleiche Anteile an H₂S und H₂S* ab und stabilisiert sich je zur Hälfte zu aktivem und inaktivem II (Gl. 2 d). Die Gesamtausbeuten betragen 62% d. Th. II und 92% d. Th. H₂S.

Die auf dem Reaktionsschritt 2 c basierende Aktivitätsverteilung beweist eindeutig, daß an einem bereits eine Mercaptogruppe tragenden C-Atom mit α -ständiger Carbonylfunktion eine zweite SH-Gruppe durch

⁴ F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem, *Angew. Chem.* **75**, 1050 (1963).

⁵ F. Asinger und K. Halcour, *Mh. Chem.* **95**, 24 (1964).

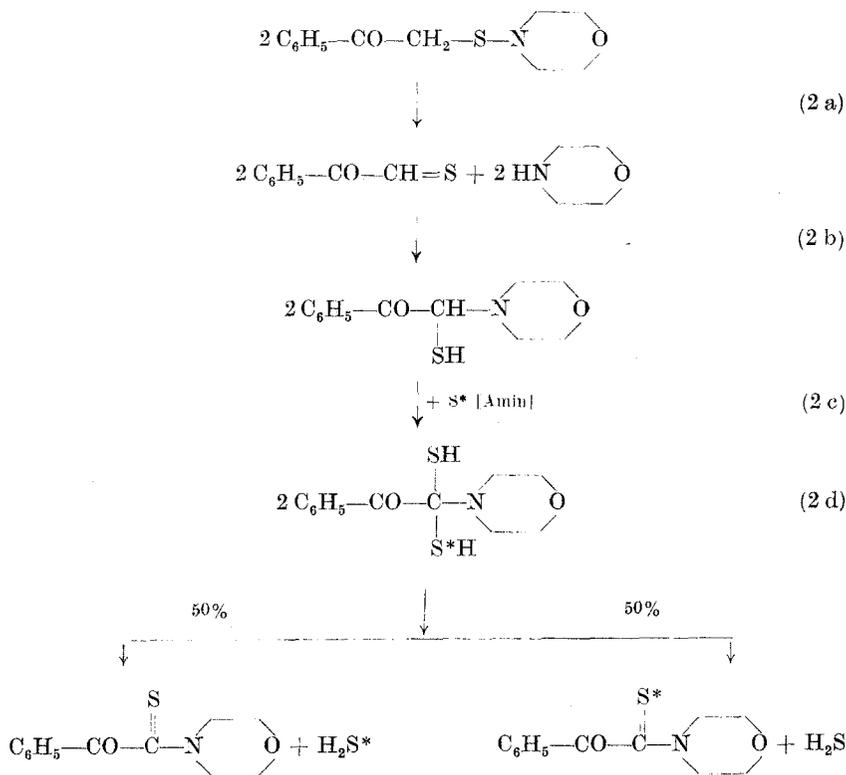
⁶ F. Asinger, F. Haaf, H. Meisel und G. Baumgarte, *Angew. Chem.* **73**, 706 (1961).

⁷ F. Asinger, M. Thiel, P. Püchel, F. Haaf und W. Schäfer, *Ann. Chem.* **660**, 85 (1962).

⁸ F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf, *Ann. Chem.* **672**, 134 (1964).

⁹ vgl. auch S. Vogelsang, Diplomarbeit Techn. Hochschule Dresden, 1959.

Sulphydrylierungsreaktion eintreten kann. Die oxydative Wirkung des zugesetzten elementaren Schwefels wird hier bereits im Temperaturbereich von -60° bis $+20^\circ$ entfaltet. Dies erklärt sich zwanglos aus der Häufung von Gruppen mit $-I$ -Effekt am sulphydrylierten C-Atom, wodurch die Eliminierung des Wasserstoffs als Proton und damit die Sulphydrylierung besonders erleichtert wird. Grundsätzlich muß jedoch mit der Möglichkeit



gerechnet werden, daß auch α -Mercaptoketone selbst, die bei der Thiazolin- Δ^3 -Synthese durch gemeinsame Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Ketone bei Raumtemperatur intermediär entstehen^{4, 10}, in α -Stellung zur Carbonylgruppe mehrfach sulphydryliert werden können. Der meist weitgehend einheitliche Verlauf der Thiazolin- Δ^3 -Synthese verdeckt diese Möglichkeit, weil das Monosulphydrylierungsprodukt (α -Mercaptoketon) durch irreversible Ringschlußkondensation mit unverändertem Keton und Ammoniak der weiteren Oxydation durch Schwefel entzogen wird. Für den Verlauf der Reaktion von Acetophenon-Derivaten mit Schwefel und Ammoniak zu Imidazolin- Δ^3 -thionen-(5) ist sie jedoch

¹⁰ F. Asinger und M. Thiel, *Angew. Chem.* **70**, 667 (1958).

von entscheidender Bedeutung¹¹. Auch für eine Interpretation des Verlaufs der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion ergeben sich neue Gesichtspunkte⁴.

Für die radiometrischen Untersuchungen gingen wir wie folgt vor:

Diphenacyldisulfid, in CH_2Cl_2 gelöst, wurde bei -70° der Chlorolyse zu Phenacylsulfenylchlorid unterworfen^{3, 12} und dieses ebenfalls bei -70° zuerst mit der theoretisch erforderlichen Menge Morpholin, dann mit radioaktivem Schwefel versetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Der oberhalb ca. -60° entstandene Schwefelwasserstoff sowie das Phenylglyoxylsäurethionmorpholid (II) wurden in Zeitabständen oxydiert und das Sulfat als BaSO_4

Tabelle 1. Aktivitätsraten der Eichproben und des bei der Umlagerung von Phenacylsulfenylmorpholid in Gegenwart von elementarem S^* entstandenen Schwefelwasserstoffs bzw. des Phenylglyoxylsäurethionmorpholids (II) in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer*

Eichwerte [mg/cm ³]	(BaS*O ₄) Aktivitäts- rate [Imp./min]	Versuchs- dauer [min]	H ₂ S als BaS*O ₄		II als BaS*O ₄	
			[mg/cm ³]	Aktivitäts- rate [Imp./min]	[mg/cm ³]	Aktivitäts- rate [Imp./min]
13,31	17 704	1	14,10	99 273	—	—
21,82	21 824	15	23,93	12 022	—	—
24,38	23 630	20	—	—	16,00	9 986
30,32	25 944	35	45,00	13 541	—	—
40,31	27 199	55	40,00	13 190	—	—
65,58	29 215	75	34,10	13 093	—	—
		100	—	—	20,25	10 946
		115	55,00	13 905	—	—

* Für die radiometrische Analyse bzw. die Aufnahme der Eichwerte siehe¹.

Tabelle 2. Prozentuale Aktivitätsverteilung des bei der Umlagerung von Phenacylsulfenylmorpholid in Gegenwart von S^* entstehenden Schwefelwasserstoffs und Phenylglyoxylsäurethionmorpholids (II) in Abhängigkeit von der Flächendichte

Flächendichte, mg BaS*O ₄ /cm ²	Aktivitätsraten [Imp./min] für			Aktivität, in % d. Th., für	
	Eichproben	H ₂ S	II	H ₂ S	II
15,00	18 800	9 690	—	51,5	—
16,00	19 700	—	9 986	—	50,7
20,25	21 550	—	10 946	—	50,8
25,00	23 900	12 240	—	51,2	—
30,00	25 600	12 750	—	49,8	—
35,00	26 400	13 100	—	49,6	—
45,00	27 500	13 500	—	49,0	—
55,00	28 350	13 900	—	49,0	—
			Mittelwerte	50,0%	50,7%

¹¹ Vgl. nachfolgende Mitt, S. 1278 ff.

¹² Vgl. *F. Asinger, M. Thiel und W. Schäfer, Ann. Chem.* **637**, 146 (1960).

radiometrisch analysiert. Die so erhaltenen Aktivitätsraten (Impulsraten minus Nullrate) und diejenigen von Eichproben (erhalten durch Oxydation reinen radioaktiven Schwefels und Ausfällen des Sulfats als BaSO_4) enthält Tab. 1.

Die Aktivitätsraten der Eichproben, des Schwefelwasserstoffs und des Thionamids (II) wurden in ein Aktivitäts-Flächendichte-Diagramm eingezeichnet. Daraus erhielten wir graphisch durch Vergleich analoger Bezugswerte bei gleicher Flächendichte (Menge Bariumsulfat je Flächeneinheit) die in Tab. 2 wiedergegebene Aktivitätsverteilung. Die Durchschnittswerte der proz. Aktivitäten ergeben für H_2S und Phenylglyoxylsäurethionmorpholid (II) je 50%.

Wir danken dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung für die Finanzierung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

*Phenylglyoxylsäurethionmorpholid (II)*¹²

71 mg (1,0 mMol) Chlor werden durch Kühlen verflüssigt und aus einem Vorratsgefäß gasförmig durch einen trockenen N_2 -Strom unter Lichtausschluß in die -70°C kalte Lösung von 302 mg (1 mMol) Diphenacyldisulfid⁷ in 5 ml frisch dest. CH_2Cl_2 eingeleitet. Die vorher farblose, mit feinkristallinem Diphenacyldisulfid durchsetzte Lösung färbt sich gelb bis grün, und das Disulfid löst sich unter Entstehung von Phenacylsulfonylchlorid. In die gelbgrüne Phenacylsulfonylchlorid-Lösung tropft man bei -70° 400 mg (4,0 mMol) Morpholin. Die Lösung färbt sich unter Temperaturerhöhung auf -68° tief orange. Nach Zusatz von 64 mg (2 mg-Atom) radioaktivem Schwefel (spezif. Akt. 6 $\mu\text{C/g}$), der mit 2 ml CH_2Cl_2 quantitativ in das Reaktionsgefäß gespült wird, erwärmt man das Reaktionsgemisch unter weiterem Durchleiten von N_2 auf Raumtemp. Oberhalb ca. -60° wird H_2S frei, der durch 3 hintereinander geschaltete Kühlfallen (-60°) und anschließend in Waschflaschen geleitet wird, die je 30 ml 5*n*-NaOH und 3 ml 30proz. H_2O_2 enthalten. Reaktionsgefäß und Waschflaschen sind über Dreiweghähne derart verbunden, daß der Schwefelwasserstoff in bestimmten Zeitabständen in jeweils einer Flasche aufgefangen werden kann.

a) Aktivitätsbestimmung des H_2S

Der Inhalt der einzelnen Waschflaschen wird zur Vervollständigung der Oxydation 30 Min. zum Sieden erhitzt, das Sulfat mit 2*n*- BaCl_2 -Lösung gefällt und gravimetrisch sowie radiometrisch bestimmt. Die in Abhängigkeit von der Flächendichte (mg BaSO_4 je Flächeneinheit) unter Konstanthalten der Geometrie der Meßanordnung erhaltenen Aktivitätsraten (= Impulsraten minus Nulleffekt) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie werden mit den nach b) ermittelten Eichwerten verglichen.

b) Eichwerte

5–15 mg radioaktiver Schwefel (spezif. Akt. 6 $\mu\text{C/g}$) werden nach Schöniger¹³ mit reinem Sauerstoff am Pt-Kontakt zum Sulfat oxydiert, dieses als

¹³ W. Schöniger, Mikrochim. Acta [Wien] 1955, 123, und 1956, 869.

BaSO₄ gefällt und — wie unter a) beschrieben — gravimetrisch und radio-metrisch gemessen. Die Aktivitätsraten in Abhängigkeit von der Flächendichte sind in Tab. 1 wiedergegeben.

c) *Aktivitätsbestimmung des Phenylglyoxylsäurethionmorpholids (II)*

302 mg (1 mMol) Diphenacyldisulfid werden mit 71 mg (1,0 mMol) Chlor, 400 mg (4,5 mMol) Morpholin und 64 mg (2 mg-Atom) radioaktivem Schwefel (spezif. Akt. 6 μ C/g) unter Durchleiten von N₂ umgesetzt. Nach bestimmten Reaktionszeiten entnimmt man dem Reaktionsgemisch Proben von je 1 ml, fügt 2 ml Wasser und 2 ml Benzol zu und reinigt den benzol. Extrakt säulen-chromatographisch über Al₂O₃ (neutral, Aktivitätsstufe 1, Fa. Woelm); Säulendimensionen: Länge 50 cm, Innendurchmesser 1,6 cm, Füllhöhe 40 cm, Eluierungsmittel 230 ml Methanol.

Das intensiv gelbe, das Phenylglyoxylsäurethionamid enthaltende Eluat wird i. Vak. eingedampft. Man erhält 42 mg (62%) II vom Schmp. 114°; nach¹⁴: 114°.

Etwa 14 mg II werden nach *Schöniger*¹³ oxydiert und das Sulfat radio-metrisch in Form des Bariumsalzes bestimmt. Die in Abhängigkeit von der Flächendichte (mg BaSO₄ je Flächeneinheit) gefundenen Aktivitätsraten ent-hält Tab. 1.

¹⁴ P. A. Barrett, J. chem. Soc. [London] 1957, 2056.