

## Der Mechanismus der Bildung von 2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Acetophenon

(Über die gemeinsame Einwirkung von elementarem Schwefel und gasförmigem Ammoniak auf Ketone, 49. Mitt.<sup>1</sup>; Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Acetophenon, 6. Mitt.<sup>2</sup>)

Von

F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus<sup>3</sup>

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

(Eingegangen am 6. März 1965)

Der Mechanismus der bei Raumtemp. fast quantitativ zu 2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II) führenden Reaktion zwischen Acetophenon,  $\text{NH}_3$  und überschüssigem Schwefel wird erörtert. Zwischenstufen zu II sind  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII), das durch mehrfache Sulphydrylierung des Acetophenons entsteht, und Phenylglyoxylsäurethionamid (I). Letzteres kondensiert mit Acetophenon in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  zu II. Dem Sulphydrylierungsschritt ist die Bildung der *Schiff*schen Base aus Acetophenon und Ammoniak vorgelagert.

The mechanism of the reaction between acetophenone,  $\text{NH}_3$  and an excess of sulfur, which at room temperature yields almost quantitatively 2-methyl-2,4-diphenylimidazoline- $\Delta^3$ -thione-(5) (II), is discussed. Reaction intermediates are  $\omega,\omega$ -dimercaptoacetophenone (VII), originating from repeated sulphydrylation of acetophenone, and phenylglyoxylic acid thionamide (I). In the presence of  $\text{NH}_3$  the latter condenses with acetophenone to give II. The sulphydrylation step is preceded by the formation of the *Schiff* bases from acetophenone and ammonia.

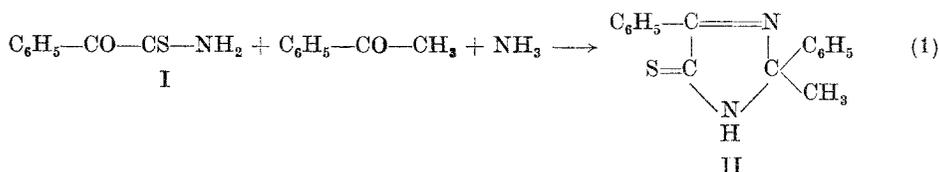
<sup>1</sup> 48. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus, Mh. Chem. **96**, 1272 (1965).

<sup>2</sup> 5. Mitt.: F. Asinger, W. Schäfer und A. V. Grenacher, Mh. Chem. **96**, 741 (1965).

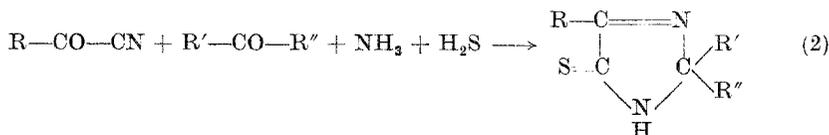
<sup>3</sup> Teil der Dissertation A. Saus, Techn. Hochschule Aachen, 1964.

Durch 24stdg. Begasen einer methanolischen Lösung von Acetophenon mit Ammoniak in Gegenwart eines großen Überschusses an elementarem Schwefel entsteht bei 15 bis 20° bei fast quantitativem Umsatz des Ketons neben geringen Mengen 2-Methyl-2,4-diphenylthiazolin- $\Delta^3$  (III) mit über 90proz. Ausbeute das bei 181° schmelzende 2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II)<sup>4, 5</sup>, dessen Struktur eindeutig festgelegt werden konnte<sup>6, 7</sup>. Auch eine Reihe kernsubstituierter Acetophenonderivate reagieren in gleicher Weise<sup>5</sup>.

Die bisherigen Versuchsergebnisse ließen vermuten, daß bei der Bildung von II das Phenylglyoxylsäurethionamid (I) eine zentrale Stellung einnimmt und der letzte Schritt der Umsetzung zu II wie folgt zu formulieren ist (Gl. 1)<sup>5, 8</sup>:



Die Richtigkeit dieser Annahme konnten wir dadurch beweisen, daß es gelang, das aus Benzoylcyanid und  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart eines tertiären Amins und eines nicht H-aciden Lösungsmittels mit ausgezeichneten Ausbeuten erhaltliche I<sup>9</sup> mit Acetophenon und  $\text{NH}_3$  in wenigen Minuten fast quantitativ in II überzuführen. Ebenso gelang die Umsetzung anderer  $\alpha$ -Oxothionamide in die entsprechenden Imidazolin- $\Delta^3$ -thione-(5)<sup>10</sup>. Die Reaktion läßt sich in einem Eintopfverfahren ausführen, wenn man das Gemisch aus aromatischem oder aliphatischem Acylcyanid mit der Keto-Verbindung in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{NH}_3$  umsetzt, wobei das jeweilige, sich vom Acylcyanid ableitende  $\alpha$ -Oxothionamid als Intermediärprodukt auftritt.



<sup>4</sup> F. Asinger, M. Thiel, P. Püchel, F. Haaf und W. Schäfer, Ann. Chem. **660**, 85 (1962).

<sup>5</sup> F. Asinger, W. Schäfer, G. Baumgarte und P. F. Müting, Ann. Chem. **661**, 95 (1963).

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

<sup>7</sup> F. Asinger, W. Schäfer und F. Haaf, Ann. Chem. **672**, 134 (1964).

<sup>8</sup> Vgl. auch F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem, Angew. Chem. **75**, 1050 (1963).

<sup>9</sup> F. Asinger und F. Gentz, Angew. Chem. **75**, 577 (1963).

<sup>10</sup> F. Asinger und F. Gentz, in Vorbereitung.

Der von uns früher<sup>5</sup> erwogene Mechanismus der II-Bildung bei der Einwirkung von Schwefel und Ammoniak auf Acetophenon ließ sich experimentell nicht bestätigen.

Diphenacyldisulfid kann nicht Zwischenprodukt dieser Reaktion sein; dessen Umsetzung mit Acetophenon, Ammoniak und Schwefel gibt nur wenig mehr II als aus dem zugesetzten Acetophenon allein zu erwarten ist<sup>4, 5</sup>.

Auch gelang es nicht, aus Phenacylsulfonylchlorid, Ammoniak und Schwefel in Gegenwart von Cyclohexanon das erwartete 2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (IV) zu erhalten<sup>7</sup>. Es entstanden lediglich 2,2-Pentamethylen-4,5-tetramethylen-thiazolin- $\Delta^3$  (V), das Einwirkungsprodukt von Schwefel und Ammoniak auf Cyclohexanon allein<sup>11</sup>, bzw. 2,2-Pentamethylen-4-phenyl-thiazolin- $\Delta^3$  (VI), das Kondensationsprodukt von Phenacyl-mercaptan mit Cyclohexanon und Ammoniak<sup>4</sup>. II verdankt vielmehr seine Entstehung einer mehrfachen Sulphydrylierung an ein und demselben Kohlenstoffatom, also einer Reaktion, deren Ablauf von uns erstmals beim Studium der Umlagerung von Phenacylsulfonylmorpholid in Phenylglyoxylsäurethionmorpholid auf radiochemischem Wege eindeutig nachgewiesen wurde<sup>12</sup>.

Demnach sollte durch mehrfache Sulphydrylierung des Acetophenons intermediär  $\omega,\omega$ -Dimercapto-(VII) bzw.  $\omega,\omega,\omega$ -Trimercaptoacetophenon entstehen, welches in Gegenwart von Ammoniak und Schwefel über I als Zwischenstufe in Gegenwart von Acetophenon außerordentlich rasch II bildet.

Tatsächlich entsteht beim Eintropfen einer methanolischen Lösung von  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII) in das Gemisch aus Acetophenon und Schwefel unter Begasen mit Ammoniak bei 20° nach zwei Stunden II mit 92proz. Ausbeute; unter sonst gleichen Bedingungen — aber ohne VII — wird II nur mit 8proz. Ausbeute gebildet.

Um die simultane Bildung von II auf anderem Wege jedoch völlig auszuschalten, wurde statt Acetophenon Cyclohexanon als Ringschlußkomponente verwendet; es entstand das erwartete 2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (IV) mit 60proz. Ausbeute.

Die Umsetzung von VII mit Ammoniak und Schwefel allein führt nur zur Verharzung, wenn das intermediär entstehende Phenylglyoxylsäurethionamid (I) nicht durch ein geeignetes Keton unter Ringbildung abgefangen wird.

Hingegen erhält man bei der Umsetzung von VII mit Schwefel und Morpholin bei Raumtemperatur mit 64proz. Ausbeute Phenylglyoxylsäurethionmorpholid (VIII). Ohne Schwefel entsteht bei der gleichen Reaktion VIII nur mit 14proz. Ausbeute.

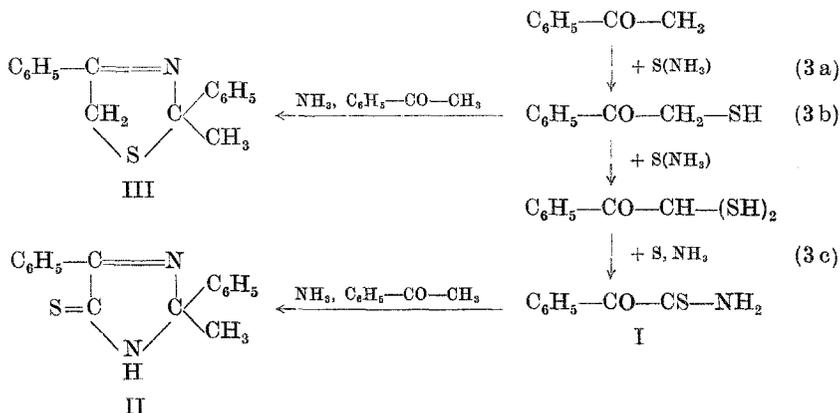
<sup>11</sup> F. Asinger, M. Thiel und H. Kaltwasser, Ann. Chem. **606**, 67 (1957).

<sup>12</sup> F. Asinger, W. Schäfer und A. Saus, 48. Mitt., Mh. Chem. **96**, 1272 (1965).

Das bisher unbekannte, aus  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon und NaHS bei  $-25^\circ$  bis  $-30^\circ$  erhaltene  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII) ist nicht unzersetzt destillierbar. Beim Erhitzen, insbesondere oberhalb ca.  $90^\circ$ , spaltet es sich in Schwefelwasserstoff, Schwefel und Diphenacyldisulfid. Diese Reaktion wurde bereits von *Cairns* und Mitarb.<sup>13</sup> an *gem.* Alkyl-dithiolen beobachtet.

Die Existenz von VII wurde einmal durch Reaktion mit alkoholischer Bleiacetat-Lösung nachgewiesen, wobei die für geminale Dithiole charakteristische Reaktionsfolge eintrat: Gelbfärbung durch vorübergehende Entstehung des geminalen Diblei-mercaptids und anschließende Abspaltung von Bleisulfid unter Schwarzbraunfärbung der Testmischung. Ferner gelang die Umsetzung des durch Reaktion zwischen VII und Na erhaltenen Dinatriummercaptids mit Benzylchlorid zum  $\omega,\omega$ -Dibenzyl-dithioäther des Acetophenons (IX). IX zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit dem aus  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon und Natriumbenzylmercaptid erhaltenen Produkt.

Die Bildung von II aus Acetophenon, Schwefel und Ammoniak kann nun wie folgt vereinfacht formuliert werden (vgl.<sup>12</sup>).



Wesentliches Merkmal der Reaktion ist, daß bis zur Bildung des Phenylglyoxyssäurethionamids drei Sulphydrylierungsstufen durchlaufen werden. Nach unseren derzeitigen Vorstellungen über den Sulphydrylierungsmechanismus<sup>14</sup> entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak als Base auf Acetophenon ein Carbanion<sup>15</sup>, das elementaren Schwefel nucleo-

<sup>13</sup> *L. T. Cairns, G. L. Evans, A. W. Larchar und B. C. McKusick*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3982 (1952).

<sup>14</sup> *F. Asinger und M. Thiel* (Übersichtsartikel), Angew. Chem. **70**, 667 (1958).

<sup>15</sup> Vgl. *G. A. Berchthold*, Dissertation Indiana Univ. USA 1959, Dissert. Abstr. **20**, 1162 (1959).

phil aufspaltet und zum Polythionat addiert (S-Kettenaufbau). Der Kettenabbau bis zum Mercaptoketon geschieht durch den Angriff weiterer Carbanionen oder durch thermischen Abbau. Ein solcher muß in unserem Fall, wo eine mehrfache Thiolierung an ein und demselben C-Atom angestrebt wird, möglichst unterbunden werden, weshalb bei Raumtemperatur oder etwas darunter gearbeitet werden muß. Polythionatketten werden besonders oberhalb 45° stark abgebaut. Erwärmt man z. B. eine bei 15° hergestellte methanolische Ammoniumpolysulfidlösung, deren Kettenlänge sich auf Grund der Analyse zu S<sub>7-8</sub> ergab, langsam auf 60°, scheidet sich so lang elementarer Schwefel ab, bis sich die S-Kettenlänge auf 4—5 Äquivalente pro Mol Ammoniumpolysulfid verringert hat (Tab. 1).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Länge von Ammoniumpolythionatketten von der Temperatur in methanol. Lösung

Temp., °C	Zeit, Stdn.	Ausgeschiedener Schwefel in % des Gesamtschwefels	Mittlere S-Kettenlänge (g-Atome S pro Mol Ammoniumpolysulfid)
15	0	0	8
30	2	0,5	8
45	10	14	7
60	18	33	4—5

Führt man die Reaktion zwischen Acetophenon und Ammoniak in Gegenwart eines großen Schwefelüberschusses und unterhalb 45° durch, ist somit der S-Kettenaufbau begünstigt, und es erfolgt eine mehrfache Sulfhydrylierung, die bei Anwesenheit eines reaktionsfähigen Amins schließlich zur Bildung von Phenylglyoxylsäurethionamid führt (Gl. 3 a—3 c). Damit finden die bereits auf experimentellem Wege ermittelten Tatsachen, daß nämlich bei der Reaktion zur Entstehung von II die Gegenwart eines großen Schwefelüberschusses und niedrige Temperatur (Raumtemperatur) die II-Bildung vor der III-Bildung begünstigt<sup>5</sup>, eine befriedigende Erklärung.

Die durch ein primär gebildetes Carbanion eingeleitete Sulfhydrylierung setzt eine genügend große CH-Acidität des verwendeten Ketons voraus. Diese Acidität steigt an, wenn die Ketogruppe in eine Imino- oder wenigstens geminal substituierte Aminohydroxygruppe übergeführt wird. So konnten *Hawry* und Mitarb.<sup>16</sup> zeigen, daß *Schiffsche* Basen des Acetophenons sich mit Keten an der Methylgruppe acetylieren lassen. *Moszew* und Mitarb.<sup>17</sup> gelang es, das Acetophenon-anil an der  $\alpha$ -ständigen

<sup>16</sup> *V. E. Hawry, E. Cerrito und S. A. Ballard*, U. S. P. 2 418 173 v. 1. April 1947; Chem. Abstr. **41**, 4510 d (1947); *V. E. Hawry und S. A. Ballard*, F. P. 951 655 v. 7. 8. 1947; Chem. Zbl. **1950**, II, 1876.

<sup>17</sup> *J. Moszew, A. Inasiński, K. Kubiczek und J. Zawrzykraj*, Roczn. Chem. **34**, 1169 (1960); Chem. Abstr. **55**, 15 383 a—d (1961).

Methylgruppe zweimal mit Phenylisocyanat umzusetzen. Beide Reaktionen sind mit Acetophenon selbst nicht durchführbar. Wir konnten durch UR-Messungen zeigen, daß Acetophenon bereits bei Raumtemp. mit n-Butylamin zum Acetophenon-n-butylketimin (X) reagiert und daß diese Umsetzung insbesondere von der Polarität des Lösungsmittels abhängt. Von den gebräuchlichsten polaren Lösungsmitteln eignet sich am besten Methanol (Tab. 2).

Tabelle 2. Mittlere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $\bar{k}$  der Bildung des Acetophenon-n-butylketimins (X) aus Acetophenon und n-Butylamin in Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstanten  $DK$  des Lösungsmittels bei 20° und 45°, gemessen mit Hilfe der UR-Spektrometrie

Lösungsmittel	$DK^{18}$	Temp., °C	$\bar{k}$ (1/Mol. min)
Methanol	31,2	20	$7,1 \cdot 10^{-4}$
n-Propanol	22,2	20	$3,0 \cdot 10^{-4}$
1,4-Dioxan	3,0	20	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Methanol	31,2	45	$1,7 \cdot 10^{-3}$
i-Propylalkohol	26,0	45	$9,0 \cdot 10^{-4}$

Die Bildung von X kann durch Zusatz wasserentziehender Mittel, wie wasserfr.  $K_2CO_3^{19}$ , stark gefördert werden. Weiterhin fanden wir, daß die X-Bildung durch Säuren katalysiert wird; vor allem der günstige Einfluß katalytischer Mengen Schwefelwasserstoff ist beachtenswert (s. Tab. 3).

Für die schon früher festgestellte Katalysatorwirkung elementaren Schwefels siehe<sup>20</sup>.

Tabelle 3. Ausmaß der Bildung von Acetophenon-n-butylketimin (X) aus Acetophenon (2 Mol) und n-Butylamin (4 Mol) bei 20° unter verschiedenen Reaktionsbedingungen, gemessen durch destillative Aufarbeitung

Reakt.-dauer, Stdn.	Lösungsmittel (ml)	Katalysator	Ausb. an X, in %
24	—	1 g-Atom S	47
24	—	0,2 Mol $H_2S$	62
24	(600) Methanol	—	46
48	—	0,08 Mol $H_2S$	72
48	(600) Methanol	0,2 Mol $K_2CO_3$	78
65	(600) Methanol	0,05 Mol $H_2S$	63
65	—	0,05 Mol $CH_3COOH$	76

<sup>18</sup> J. D'Ans und E. Lax, Taschenb. f. Chemiker, S. 1246, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1949.

<sup>19</sup> Vgl. Brit. Pat. 702 985, 27. Jan. 1954; Chem. Abstr. **49**, 5515 (1955).

<sup>20</sup> F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. **95**, 24 (1964).

In engem Zusammenhang mit dem Ausmaß der Ketiminbildung steht auch die Ausbeute an II aus Acetophenon, Schwefel und  $\text{NH}_3$ . In Methanol ist sie unter sonst gleichen Verhältnissen am größten (Tab. 4).

Tabelle 4. Ausbeute an 2-Methyl-2,4-diphenyl-imidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II) in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (40 ml) und der Reaktionsdauer beim Umsatz von 0,07 Mol Acetophenon, 0,56 g-Atom Schwefel und  $\text{NH}_3$  bei 20°

Reakt.- dauer, Min.	% Ausbeute an II in		
	Methanol DK = 31,2	n-Propanol DK = 22,2	1,4-Dioxan DK = 3,0
200	41	27	14
400	67	49	28
600	80	65	40
800	87	76	50
1000	91	83	61

Diese Ergebnisse zeigen, daß die günstige Wirkung des Zusatzes von Methanol bei der Bildung von II aus Acetophenon und Schwefel nicht allein darauf beruht, daß die Reaktionspartner nun leichter in Berührung gebracht werden können, sondern sie zwingen zu einer Erweiterung des in Gl. 3 a—c (S. 1281) angegebenen Mechanismus über die Bildung von III bzw. II aus Acetophenon, Schwefel und Ammoniak: Primär entsteht die *Schiffsche* Base oder die *gem.* Aminohydroxy-Verbindung, deren Bildung durch das polare Lösungsmittel Methanol beachtlich erleichtert wird und die über die einfache bzw. mehrfache Sulphydrylierung gemäß Gl. 3 a—c zu III bzw. II weiterreagiert.

Frau Dr. *E. Bendel* danken wir für die Durchführung der analytischen Arbeiten. Dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung schulden wir für die finanzielle Förderung der Arbeit großen Dank.

### Experimenteller Teil

#### *Phenylthioglyoxylsäureamid (I) (vgl.<sup>9</sup>)*

13,1 g (0,1 Mol) Benzoylcyanid<sup>22</sup> werden in 120 ml trockn. n-Heptan oder n-Hexan gelöst, auf  $-15^\circ$  abgekühlt und nach Zugabe von 0,5 ml Triäthylamin unter Rühren mit  $\text{H}_2\text{S}$  begast. (Während des Abkühlens fällt Benzoylcyanid z. T. feinkrist. aus, löst sich aber wieder beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ .) Unter Gelbfärbung und Erwärmung des Reaktionsgemisches tritt sofortige Reaktion ein, wobei I krist. ausfällt. Nach 20—30 Min. Reaktionsdauer wird von I abgesaugt, dieses mit n-Heptan gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 15,5 g (94% d. Th.) I vom Schmp.  $97^\circ$ ; nach<sup>9</sup>:  $97,5^\circ$ .

<sup>22</sup> *T. S. Oakwood* und *C. A. Weisgerber*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, S. 112, New York, 1955.

*2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II) aus I*

Die Lösung aus 1,1 g (6,6 mMol) I und 2 g (16,5 mMol) Acetophenon in 3 ml Dimethylformamid oder Methanol wird unter Rühren bei Raumtemp. mit  $\text{NH}_3$  begast. Nach 5 Min. fügt man 5 ml Wasser zu und schüttelt 3mal mit je 8 ml Benzol aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit 20 ml Wasser, erhitzt 4 Min. zum Sieden und saugt heiß vom unlöslichen II ab. Dieses wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,38 g (78% d. Th.) II, Schmp. 181°, Mischschmp. mit authent. Produkt nach<sup>5</sup>: 180°.

*2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (IV) aus I*

Nach der Vorschrift für II erhält man aus 1,65 g (10 mMol) I und 1,96 g (20 mMol) Cyclohexanon 2,2 g (90% d. Th.) IV. Schmp. (Isopropylalkohol) 201°; nach<sup>4</sup>: 201°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$  (244,4). Ber. C 68,80, H 6,60, S 13,12.

Gef. C 68,68, H 6,64, S 13,08, MG 244 (Dioxan)

*Umsetzung zwischen Diphenacyldisulfid, Acetophenon, Schwefel und  $\text{NH}_3$* 

15 g (0,05 Mol) Diphenacyldisulfid<sup>4</sup>, 13 g (0,4 g-Atom) Schwefel und 12 g (0,1 Mol) Acetophenon in 60 ml Methanol werden bei Raumtemp. unter Rühren 5 Stdn. mit  $\text{NH}_3$  begast, wobei Braunfärbung und Erwärmung auf 32° auftritt. Anschließend schüttelt man mit 80 ml Wasser und 100 ml Benzol, wäscht den benzol. Extrakt 3mal mit 80 ml farbl. wäbr.  $\text{NH}_4\text{SH}$ -Lösung, dann mit Wasser und dampft das Benzol ab (sied. Wasserbad). Der Rückstand wird destilliert. Ausb. 1,1 g (4,3% d. Th.) 2-Methyl-2,4-diphenylthiazolin- $\Delta^3$ , Sdp.<sub>0,09</sub> 180—182°; nach<sup>4</sup>: Sdp.<sub>1</sub> 180—185°.

*Pikrat*: Schmp. 155—156° (Methanol); nach<sup>1</sup>: Schmp. 155—156°.

Der braune, teerige Destillationsrückstand wird in 50 ml heißem Benzol weitestgehend gelöst und von unlösl. Anteilen befreit (13 g harziger, undefinierbarer Rückstand).

Beim Abdampfen des Lösungsmittels des benzol. Extraktes kristallisiert 2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II) aus. Die Fällung wird durch Zugabe von 10 ml Petroläther vervollständigt. Ausb. 3,5 g (13%) II, Schmp. 181° (Methanol); nach<sup>4, 5</sup>: Schmp. 181°. Ausb. bez. auf Acetophenon: 26% d. Th.

Unter sonst gleichen Bedingungen (aber ohne Diphenacyldisulfid) erhält man 3,3 g (25% d. Th.) II, Schmp. 180—181°.

*Phenacylsulfenylamid (XII)*

Die — 70° kalte Lösung von 0,183 Mol Phenacylsulfenylchlorid<sup>23</sup>, dargestellt aus 6,59 g (0,093 Mol)  $\text{Cl}_2$  und 2,8 g (0,093 Mol) Diphenacyldisulfid in 150 ml trockn.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wird in die — 70° kalte Lösung von 0,63 g (0,37 Mol)  $\text{NH}_3$  in 100 ml trockn.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft, wobei die Reaktionstemp. — 65° nicht überschreiten darf. Die so erhaltene orange Lösung von XII wird ohne vorherige Isolierung des ausgefallenen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  für die weiteren Umsetzungen verwendet.

*Umsetzung von Phenacylsulfenylamid (XII)*

a) mit Cyclohexanon, Schwefel und  $\text{NH}_3$

23,8 g (0,74 g-Atom) Schwefel werden in der Lösung von 18,3 g (0,19 Mol) Cyclohexanon in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und auf — 70° abgekühlt. Dazu

<sup>23</sup> F. Asinger, M. Thiel und W. Schäfer, Ann. Chem. **637**, 146 (1960).

fügt man 31,1 g (0,19 Mol) — 70° kaltes XII in 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und läßt das Gemisch unter dauerndem Einleiten von trockn.  $\text{NH}_3$  sich innerhalb von 8 Stdn. auf Raumtemp. erwärmen. Das braune Reaktionsgemisch wird im Vak. von der Hauptmenge des Lösungsmittels (ca. 250 ml) befreit und mit 100 ml Wasser + 100 ml Benzol ausgeschüttelt. Den benzol. Extrakt wäscht man 2mal mit 80 ml farbl. wäbr.  $\text{NH}_4\text{SH}$ -Lösung, dann mit 80 ml Wasser und destilliert das Benzol (Wasserbad) ab. Der Rückstand liefert durch Fraktionieren im Vak. 7,75 g (18% d. Th.) 2,2-Pentamethylen-4-phenylthiazolin- $\Delta^3$ , Sdp.<sub>5</sub> 190—191°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NS}$  (231,4). Ber. C 72,68, H 7,41, N 6,05, S 13,86.  
Gef. C 72,90, H 7,40, N 6,06, S 13,60.  
Mol.-Gew. 228 (Benzol)

Daneben erhält man 3,9 g (20% d. Th., bez. auf Cyclohexanon) 2,2-Pentamethylen-4,5-tetramethylen-thiazolin- $\Delta^3$  vom Sdp.<sub>5</sub> 245—260°, Schmp. 80—81° (Methanol); nach<sup>11</sup>: 79—80°.

*Pikrat*: Schmp. 135° (Methanol); nach<sup>11</sup>: 134—135°.

b) mit Acetophenon, Schwefel und  $\text{NH}_3$

0,2 Mol — 70° kaltes Phenacylsulfenylamid werden bei — 70° zusammen mit 24 g (0,2 Mol) Acetophenon und 26 g (0,8 g-Atom) Schwefel in 100 ml trockn.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6 Stdn. mit  $\text{NH}_3$  begast. Während des Einleitens des  $\text{NH}_3$  läßt man auf Raumtemp. erwärmen. Das Gemisch wird in Benzol aufgenommen und der Extrakt wie vorher beschrieben aufgearbeitet. Schließlich dampft man das Benzol ab. Es kristallisiert II aus, das abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 8,0 g (15% d. Th.) II vom Schmp. 180° (Methanol); nach<sup>4, 5</sup>: Schmp. 181°.

Die Vak.-Dest. des Filtrates liefert: 14 g (58% der eingesetzten Menge) Acetophenon (Sdp.<sub>0,09</sub> 40—42°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5348$ ) 4,04 g (8% d. Th.) 2-Methyl-2,4-diphenyl-thiazolin- $\Delta^3$  (III) vom Sdp.<sub>0,09</sub> 180—184°; nach<sup>4</sup>: Sdp.<sub>1</sub> 180—185°.

*Pikrat*: Schmp. 155—156°, nach<sup>4</sup>: 155—156°.

Unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit mehr Schwefel (52,2 g = 1,6 g-Atom) erhält man: 7,6 g (14,3% d. Th.) II (Schmp. 181°, nach<sup>4, 5</sup> Schmp. 181°) 4,75 g (9,4% d. Th.) III (Sdp.<sub>1</sub> 180—184°, nach<sup>4</sup> Sdp.<sub>1</sub> 180—185°).

*Pikrat*: Schmp. 156°, nach<sup>4</sup>: Schmp. 155—156°. 9 g (37,5% der eingesetzten Menge) nicht umgesetztes Acetophenon vom Sdp.<sub>1</sub> 50—54°;  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5342$ .

c) mit Acetophenon, Schwefel,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$

30,2 g (0,1 Mol) Diphenacyldisulfid werden, wie vorher beschrieben, in Phenacylsulfenylamid (XII) übergeführt und bei — 70° mit der Suspension von 16 g (0,5 g-Atom) Schwefel in 24 g (0,2 Mol) Acetophenon und 100 ml trockn.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgesetzt. Gleichzeitig leitet man  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (Molverhältnis 1 : 1) in das Gemisch, das sich innerhalb von 2,5 Stdn. auf Raumtemp. erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Man erhält 3,8 g (15,8% der eingesetzten Menge) Acetophenon ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,5342$ ). 20 g (40% d. Th.) 2-Methyl-2,4-diphenylthiazolin- $\Delta^3$  vom Sdp.<sub>0,09</sub> 180—186°.

*Pikrat*: Schmp. 155°, nach<sup>4</sup>: 155—156°.

#### $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII)

Die Lösung von 0,2 Mol  $\text{NaSH}$  (dargestellt durch Begasen von 0,2 Mol  $\text{CH}_3\text{ONa}$  in 150 ml absol. Methanol bei 0° bis — 5° mit  $\text{H}_2\text{S}$ ) wird auf — 30°

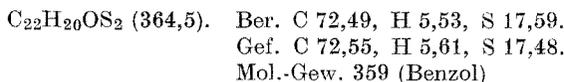
abgekühlt. Dann tropft man 18,9 g (0,1 Mol)  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon<sup>24</sup> zu. Nach 3 Stdn. erwärmt man auf Raumtemp. und läßt noch 2 Stdn. bei dieser Temp. stehen. Anschließend wird vom NaCl abgesaugt. Das vom Lösungsmittel befreite Produkt ergibt keine reproduzierbaren Analysenwerte. Bei der Vakuum-Destillation unter N<sub>2</sub> tritt oberhalb 90° Sumpftemp. Spaltung ein in H<sub>2</sub>S, 0,94 g (15% d. Th.) Schwefel und 7,7 g (52% d. Th.) *Diphenacyldisulfid* vom Schmp. 78°; Mischschmp. mit authent. Produkt nach<sup>4</sup>: 78°.

*Bleiacetat-Test (vgl.<sup>25</sup>) mit  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII)*

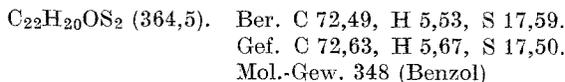
5 g Bleiacetat-trihydrat werden in 10 ml heißem Wasser, das 0,2 ml konz. Essigsäure enthält, gelöst und nach dem Erkalten mit Äthylalkohol auf 100 ml aufgefüllt. In 0,5 ml dieser Lösung gibt man bei Raumtemp. 1—2 Tropfen des rohen in Methanol gelösten  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenons (VII). Es tritt momentan Gelbfärbung infolge des entstandenen Dibleimercaptids ein. Die Färbung schlägt innerhalb einer Minute nach Schwarzbraun (PbS) um.

*Dibenzylderivat des  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenons*

a) Zu der methanol. Lösung von  $\omega,\omega$ -Dimercaptoacetophenon (VII) werden bei — 30° portionsweise 4,6 g (0,2 g-Atom) Na gegeben. Das vorher milchig trübe Reaktionsgemisch färbt sich gelb. Nach 20 Stdn. tropft man 25,3 g (0,2 Mol) Benzylchlorid bei — 30° zu. Das Reaktionsgemisch entfärbt sich. Man läßt 20 Stdn. bei — 30° bis — 25°, dann 10 Stdn. bei Raumtemp. reagieren, erwärmt auf 50° und saugt warm vom NaCl ab. Beim Einengen des Filtrates im Vak. bei 40—50° kristallisiert IX aus, das aus Petroläther umkristallisiert wird. Ausb. 26,2 g (72% d. Th.) IX vom Schmp. 86,5°.



b) 12,4 g (0,1 Mol) Benzylmercaptan, dargestellt nach *Märcker*<sup>26</sup> aus 12,6 g (0,1 Mol) Benzylchlorid und 5,7 g (0,1 Mol) NaSH in 100 ml absol. Methanol, wird bei — 25° bis — 30° mit 2,3 g (0,1 g-Atom) Na bis zur völligen Lösung des Na (ca. 14 Stdn.) reagieren gelassen. Dann tropft man bei — 30° 9,5 g (0,05 Mol)  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon zu, rührt 20 Stdn. und erwärmt auf 50°. Man filtriert warm und engt das Filtrat im Vak. ein. Das auskristallisierte IX wird aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 11 g (61% d. Th.) IX vom Schmp. und Mischschmp. mit dem gemäß vorhergehendem Versuch erhaltenen IX: 86,5°.



*Phenylthioglyoxylsäuremorpholid (VIII) aus VII und Morpholin bzw. Morpholin und Schwefel*

Zu der methanol. Lösung von VII, dargestellt aus 5,6 g (0,1 Mol) NaSH und 9,5 g (0,05 Mol)  $\omega,\omega$ -Dichloracetophenon, tropft man bei Raumtemp.

<sup>24</sup> J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins und J. Dorsky, Org. Synth., Coll. Vol. III, S. 538, New York, 1955.

<sup>25</sup> Vgl. <sup>13</sup>, und zwar S. 3988.

<sup>26</sup> C. Märcker, Ann. Chem. Pharm. **136**, 75 (1865).

4,4 g (0,05 Mol) Morpholin. Es tritt Braunfärbung und Temperaturerhöhung ein. Nach 48stdg. Stehenlassen scheiden sich Kristalle ab; sie werden abgetrennt und das Filtrat im Vak. auf die Hälfte des Volumens eingeeengt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser und 2*n*-HCl bis zur kongosauen Reaktion extrahiert man mit 50 ml Benzol. Der Extrakt wird bis zur Kristallbildung eingedampft und mit 10 ml Petroläther versetzt. Alle Kristallfraktionen löst man zusammen in 10 ml 50° warmem Methanol und saugt warm von elementarem Schwefel ab. Aus dem Filtrat erhält man 3 g (25% d. Th.) VIII vom Schmp. 114°; nach<sup>27</sup>: 114°.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NS (235,3). Ber. C 61,25, H 5,57. Gef. C 61,00, H 5,52.

Die wäßrige Phase enthält elementaren Schwefel, der durch Zentrifugieren abgetrennt, 2mal mit 10 ml Wasser, zuletzt mit 10 ml kaltem Methanol gewaschen, getrocknet und mit dem Schwefel des benzol. Extraktes vereinigt wird. Ausb. 0,8 g (25% d. Th.) Schwefel.

Unter sonst gleichen Bedingungen und mit den oben angegebenen Mengen, aber in Gegenwart von 12,8 g (0,4 g-Atom) Schwefel erhält man 7,6 g (64% d. Th.) VIII vom Schmp./Mischschmp. mit authent. Produkt 114°.

*2,2-Pentamethylen-4-phenylimidazolín-Δ<sup>3</sup>-thion-(5) (IV) aus VII, Cyclohexanon, Schwefel und NH<sub>3</sub>*

9,5 g (0,05 Mol) ω,ω-Dichloracetophenon werden in VII übergeführt (s. Vorschrift für VII) und von abgeschiedenem NaCl befreit. Anschließend fügt man 9,6 g (0,3 g-Atom) Schwefel sowie 5,4 g (0,055 Mol) Cyclohexanon zu und leitet unter Umrühren 2 Stdn. lang NH<sub>3</sub> ein. Dann versetzt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und schüttelt 2mal mit je 80 ml Benzol aus. Nach 3maligem Waschen des Extraktes mit je 50 ml farbl. wäßr. NH<sub>4</sub>SH-Lösung wird das Benzol abgedampft. Zum braunen, viskosen Rückstand gibt man 15 ml Petroläther und saugt vom kristallinen IV ab. Ausb. 7,3 g (60% d. Th.) IV vom Schmp. 199° (Dioxan); Mischschmp. mit authent. Produkt nach<sup>4</sup>: 199°.

Aus der Mutterlauge kristallisiert beim Einengen *2,2-Pentamethylen-4,5-tetramethylen-thiazolin-Δ<sup>3</sup>(V)* aus. Ausb. 1,2 g (21% d. Th., bez. auf Cyclohexanon) V vom Schmp. 80—81°; nach<sup>11</sup>: 80—81°.

*2-Methyl-2,4-diphenylimidazolín-Δ<sup>3</sup>-thion-(5) (II) aus VII, Acetophenon, Schwefel und NH<sub>3</sub>*

Analog zu vorstehender Vorschrift wird das aus 11,3 g (0,06 Mol) ω,ω-Dichloracetophenon erhaltene VII mit 21,6 g (0,18 Mol) Acetophenon, 14,8 g (0,46 g-Atom) Schwefel und NH<sub>3</sub> umgesetzt. Man erhält 14,7 g II (92% d. Th.) Schmp. und Mischschmp. 178°.

Unter gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von VII erhält man 1,2 g (8% d. Th.) II vom Schmp./Mischschmp. nach<sup>4, 5</sup>: 178°. Somit beträgt die II-Ausb. in vorstehendem Versuch 84% d. Th.

*Thermischer S-Kettenabbau von Ammoniumsulfid*

In 600 ml Methanol leitet man bei 15° gleichzeitig langsam 22,1 l (1 Mol) NH<sub>3</sub> und 22,3 l (1 Mol) H<sub>2</sub>S ein. Unter weiterem Einleiten von NH<sub>3</sub> trägt

<sup>27</sup> P. A. Barrett, J. chem. Soc. [London] 1957, 2056.

man 321 g (10 g-Atom) Schwefel ein. Nach 8 Stdn. wird die tiefbraune Lösung unter  $N_2$ -Atmosphäre von ungelöstem Schwefel abfiltriert und dieser nach 4maligem Waschen mit 2*n*-HCl und Wasser getrocknet. 69 g S werden zurückerhalten. Das Filtrat enthält 252 g (7,8 g-Atom) S, polysulfidisch gelöst.

100 ml der Lösung werden unter Rühren in überschüssige 4*n*-HCl eingetropft und das  $H_2S$  mittels  $N_2$  in 2 Vorlagen übergetrieben, die je 200 ml *n*-NaOH enthalten. An der letzten Vorlage ist ein mit verd. wäbr. Nitroprussidnatrium-Lösung beschickter Blasenähler angebracht. Nach beendeter Reaktion leitet man noch 30 Min. lang  $N_2$  durch die Apparatur. In einem aliquoten Teil der vereinigten Alkalilösungen wird nach bekannten Verfahren der Gehalt an Sulfid bestimmt. Man erhält 0,95 Mol  $H_2S$ .

Der in der HCl-sauren Lösung befindliche elementare Schwefel wird durch Zentrifugieren gesammelt. Gesamtausbeute, bezogen auf die Urlösung: 250,2 g (7,8 g-Atom) S. Somit entfallen auf 0,95 Mol  $H_2S$  7,8 g-Atom polysulfidischer Schwefel, d. h. je Mol Ammoniumpolysulfid im Durchschnitt ca. 8 g-Atom Kettenschwefel. 500 ml der Urlösung werden unter  $N_2$ -Atmosphäre bestimmte Zeiten steigenden Temperaturen ausgesetzt. Der dabei ausfallende elementare Schwefel wird gravimetrisch bestimmt (Tab. 1).

#### *Reaktionsgeschwindigkeit zur Entstehung von Methyl-phenyl-N-n-butylketimin (X)*

Je 120 g (1 Mol) Acetophenon und 73 g (1 Mol) *n*-Butylamin werden mit folgenden Lösungsmitteln zu je 1 l Lösung aufgefüllt: Methanol, 1-Propanol, 2-Propanol und 1,4-Dioxan. Die Mischungen werden bei  $20^\circ \pm 0,5^\circ$  bzw.  $45^\circ \pm 0,5^\circ$  gerührt. Nach bestimmten Zeiten entnimmt man Proben von je 10 ml, fügt 10 ml Wasser zu und schüttelt mit ca. 10 ml Äther aus. Die Ätherextrakte werden getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und das Lösungsmittel im Vak. abgedampft. Proben von je 50  $\mu$ l des farbl. wasserklaren Rückstandes werden mit Methanol p. a. auf 200  $\mu$ l verdünnt und UR-spektroskopisch der Gehalt an X gemessen (Absorptionsmax. bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ ). Die Absorptionsmaxima werden mit denen von Eichmessungen verglichen. Ermittlung der Konzentrationen erfolgt nach der sog. Grundlinienmethode<sup>28</sup>. Die zeitliche Änderung der X-Konzentration erfolgt nach der Funktion einer zum Gleichgewicht führenden Reaktion 2. Ordnung\* (Tab. 2).

#### *Methyl-phenyl-N-n-butylketimin (X)*

##### *Allgemeine Vorschrift*

240 g (2 Mol) Acetophenon und 292 g (4 Mol) *n*-Butylamin werden mit und ohne Zusatz von Lösungsmitteln bzw. Katalysatoren bei Raumtemp. geschüttelt. Anschließend fügt man ca. 600 ml Wasser zu. Das sich abscheidende, nahezu farblose Öl wird abgetrennt, die wäbr. Phase mit Äther ausgeschüttelt und der äther. Extrakt mit dem Öl vereinigt. Die getrockn. ( $Na_2SO_4$ ) Auszüge werden unter  $N_2$  im Vak. destilliert. Man erhält unterschiedliche Mengen an X. Reaktionsbedingungen und Ausb. Tab. 3.

$C_{12}H_{17}N$  (175,28). Ber. C 82,23, H 9,78. Gef. C 82,42, H 9,78.

\* Näheres hierzu siehe<sup>3</sup>.

<sup>28</sup> Vgl. z. B. H. Hoyer, Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie Bd. III, Teil 2, S. 866 ff., Stuttgart, 1955.

*Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von 2-Methyl-2,4-diphenylimidazolin- $\Delta^3$ -thion-(5) (II)\**

8,4 g (0,07 Mol) Acetophenon, 17,96 g (0,56 g-Atom) Schwefel und 40 ml Lösungsmittel (Methanol, n-Propanol, 1,4-Dioxan) werden unter Rühren bei  $20^\circ \pm 0,5^\circ$  in geschlossener Apparatur\* mit  $\text{NH}_3$  begast. Nach bestimmten Zeiten fügt man zum Reaktionsgemisch 50 ml Wasser und schüttelt 3mal mit je 50 ml Benzol aus. Die benzol. Extrakte werden nacheinander 3mal mit 50 ml farbl. wäßr.  $\text{NH}_4\text{SH}$ -Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Der vom Lösungsmittel befreite benzol. Auszug wird in warmem Petroläther aufgenommen. Beim Erkalten kristallisiert II in Form gelber Nadeln aus. Schmp./Mischschmp. mit authent. Produkt nach<sup>5</sup>:  $180^\circ$ . Die II-Ausb. sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

---

\* Vgl. dazu auch<sup>5</sup>.