

Photochemische Abspaltung von atomarem Schwefel aus Isothiocyanaten

Von

Rudolf Jahn und Ulrich Schmidt

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

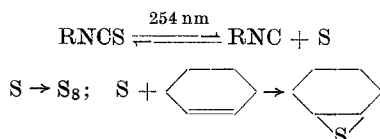
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Mai 1977)

Photochemical Elimination of Atomic Sulfur From Isothiocyanates

Reaction rate, efficiency and back reaction of the photolysis of isothiocyanates yielding isonitriles and sulfur have been investigated.

Über die Photolyse von Methyl- und Äthylisothiocyanat zu den entsprechenden Isonitrilen und Schwefel war schon früher berichtet worden^{1, 2}. Der dabei gebildete, primär atomare Schwefel konnte durch Addition an Cyclohexen abgefangen werden. Wir berichten im folgenden über weitere Beobachtungen zum Ablauf dieser Photolyse.



Die 10stdg. Bestrahlung eines aliphatischen Isothiocyanats, dessen Absorptionsmaximum zwischen 243 und 244 nm liegt³, mit einer Quecksilberniederdrucklampe führte zur Bildung von nur etwa 10 bis 15% Isonitril. Auch bei längerer Bestrahlung steigt die Isonitrilkonzentration nicht an, da durch Rückreaktion aus Isonitril und Schwefel wieder Isothiocyanat gebildet wird. Annähernd vollständigen Umsatz kann man erreichen, wenn man das gebildete Isonitril in einer *Passerini*-reaktion abfängt¹. — Läßt man die Photolyse des Isothiocyanats in Cyclohexen ablaufen, so addiert sich der gebildete Schwefel an das Olefin zum Episulfid. Hierbei entstehen nur 40—50% Cyclohexen-episulfid, das seinerseits langsam photolysiert wird⁴. Aber auch durch thermische Reaktion des Cyclohexen-episulfids mit dem Isothiocyanat zum 1,3-Dithiolan⁵ kann Episulfid verbraucht werden.

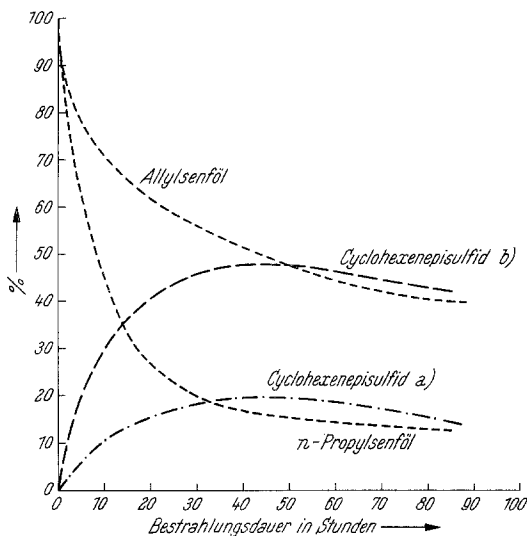


Abb. 1. Konzentration von 7-Thiabicyclo[4.1.0]heptan im Bestrahlungsgemisch bei Photolyse, a) von Allylsenföl, b) eines charakteristischen n-Alkylsenföls (n-Propylsenföl)

Tabelle 1. Ausbeutemaxima an 7-Thiabicyclo[4.1.0]heptan

Isothiocyanat	Bestrahlungsdauer	Umsatz	Ausbeute*
Methylisothiocyanat	46 Stdn.	76%	45%
Äthylisothiocyanat	38 Stdn.	68%	44%
Propylisothiocyanat	45 Stdn.	83%	48%
n-Butylisothiocyanat	36 Stdn.	—	43%
t-Butylisothiocyanat	60 Stdn.	83%	41%
Allylisothiocyanat	50 Stdn.	52%	20%

* Bezogen auf eingesetztes Isothiocyanat.

Die Photolyse aliphatischer Isothiocyanate in Gegenwart von Cyclohexen wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Ergebnisse (siehe Tabelle) zeigen, daß ein Ausbeutemaximum nach 40—60 Stdn. erreicht wird. Allylsenföl wird dagegen wesentlich langsamer photolytisiert. Selbst nach 90 Stdn. waren noch 40% des eingesetzten Senföls vorhanden, während die anderen Isothiocyanate der Tabelle nach dieser Zeit zu 90% umgesetzt sind. Der zeitliche Ablauf der Reaktion

mit den entsprechenden Konzentrationen an Isothiocyanat und Episulfid ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Die Rückreaktion des Isonitrils mit dem Episulfid wurde an einem Gemisch von Methylisonitril und Cyclohexen-episulfid in Cyclohexan untersucht. Bei thermischer Umsetzung (40 °C, Bedingungen wie bei der Photolyse) ist eine Bildung von Methylsenföl nicht nachzuweisen, bei der Bestrahlung mit der Quecksilberniederdrucklampe haben sich jedoch nach 50 Stdn. 8% Senföl, bez. auf eingesetztes Isonitril, gebildet. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das entstandene Methyl-isothiocyanat auch thermisch mit Cyclohexen-episulfid unter Bildung substituierter 1,3-Dithiolane reagieren kann⁵.

An der Bestrahlung des 5-Hexenyl-isothiocyanats sollte der intramolekulare Ablauf der photochemischen Episulfidbildung untersucht werden. Die Photolyse verläuft wesentlich langsamer als man nach den Versuchen mit anderen aliphatischen Senfölen erwarten konnte. Nach einer Bestrahlungsdauer von 50 Stdn. (Umsatz etwa 30%) sind lediglich 5-Hexenyl-isonitril und 2-(4-Isothiocyanatobutyl)-thiiran in geringer Ausbeute nachweisbar. Das Fehlen des Produktes der intramolekularen Reaktion sowie die niedrige Photolysegeschwindigkeit deuten darauf hin, daß die Reaktionsprodukte bevorzugt durch intermolekulare Reaktion entstanden sind.

Dem Fonds zur Förderung der wiss. Forschung danken wir für Mittel zur Anschaffung eines Massenspektrometers, eines XL-100-NMR-Spektrometers und einer Fourier-Transform-Puls-Spektroskopie-Einheit.

Beschreibung der Versuche

Die Bestrahlungen wurden mit Quecksilberniederdrucklampen der Fa. Hanau, Typ NN 5/44 VK, in einem Quarzmantelrohr von 35 cm Länge und 60 cm³ Inhalt unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die gaschromatographische Überwachung der Reaktion erfolgte an Säulen vom Typ XE-60 mit Stickstoff als Trägergas. Als innerer Standard zur Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen der Reaktionspartner diente Dioxan oder Cyclohexan.

7-Thiabicyclo[4.1.0]heptan aus Senfölen

Ein Gemisch von 24,6 g (0,3 m) Cyclohexen mit 0,03 Mol Senföl und 2,64 g (0,03 m) Dioxan wird bestrahlt, wobei in Abständen von 8 Stdn. die Innenwand des Bestrahlungsgefäßes von Ablagerungen gesäubert werden muß.

Methylsenföl aus Methylisonitril und 7-Thiabicyclo[4.1.0]heptan

Ein Gemisch von 11,4 g (0,1 m) Cyclohexen-episulfid, 4,1 g (0,1 m) Methylisonitril und 4,7 g (56 mMol) Cyclohexan (innerer Standard) wird bestrahlt. Nach 50 Stdn. erreicht die Ausbeute an Methylisothiocyanat mit 8% (bezogen auf eingesetztes Isonitril) ein Maximum.

Bestrahlung von 5-Hexenyl-isothiocyanat

2,82 g (0,02 m) des Senföls und 0,84 g (0,01 m) Cyclohexan werden unter mehrmaliger Reinigung des Bestrahlungsgefäßes durch 50 Stdn. bestrahlt. Säulenchromatographische Auftrennung (Kieselgel/Benzol) des Reaktionsgemisches ergibt neben einem Großteil an wiedergewonnener Ausgangssubstanz zwei Rohprodukte, die im Kugelrohr durch Vakuumdestillation weiter gereinigt werden:

a) 60 °C Badtemperatur/0,5 Torr; 60 mg 5-Hexenyl-isonitril, farblose Flüssigkeit von extrem widerlichem Geruch; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,47—1,90 (m, 4 H); 2,13 (q, 2 H); 3,26—3,57 (m, 2 H); 4,83 bis 5,15 (m, 2 H); 5,50—6,18 (m, 1 H).

b) 100 °C Badtemperatur/0,5 Torr; 20 mg 2-(4-Isothiocyanatobutyl)-thiiran, farblose Flüssigkeit; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,40—2,00 (m, 6 H); 2,18 (d, 1 H); 2,53 (d, 1 H); 2,63—3,12 (m, 1 H); 3,42—3,75 (m, 2 H).

Die Substanz ist bei Zimmertemperatur nicht stabil und zerfällt unter Schwefelabspaltung langsam in die Ausgangsverbindung.

Literatur

- ¹ U. Schmidt, K. Kabitzke, I. Boie und Ch. Osterroht, Chem. Ber. **98**, 3819 (1965).
- ² J. H. Boyer und J. de Jong, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5929 (1969).
- ³ R. Kremann und R. Riebl, Z. physik. Chemie **A 165**, 347 (1933); M. Pestemer und B. Litschauer, Mh. Chem. **65**, 233 (1935); E. Svatek, R. Zahradnik und A. Kjaer, Acta chem. Scand. **13**, 442 (1959).
- ⁴ Review: A. Padwa, J. Sulfur Chem. **7 B**, 331 (1972).
- ⁵ Y. Ueno, T. Nakai und M. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jap. **43**, 162 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. U. Schmidt
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich