

KETONISOMERISIERUNG MIT SCHWEFEL UND AMINEN UNTER MILDEN BEDINGUNGEN

F. Asinger, H. Offermanns und H.-D. Köhler

Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen
Technischen Hochschule Aachen

(Received 5 December 1966)

Während die säurekatalysierte Isomerisierung von Ketonen hinsichtlich ihrer Anwendungsbreite sowie ihres Mechanismus eingehend bearbeitet wurde ¹⁾, waren nur wenige Angaben über die durch Schwefel und Amin bewirkte Ketonisomerisierung bekannt, die im Hinblick auf den Mechanismus der Willgerodt-Kindler-Reaktion ²⁾ (WKR) von besonderem Interesse ist.

K. H. Bible jr. ³⁾ isolierte aus dem Reaktionsgemisch der WKR eines speziellen Ketons (O-Methyl-7-propionylpodocarpinsäuremethylester) ein dem Ausgangsketon isomeres Keton, bei dem die Carbonylgruppe um 1 C-Atom in Richtung auf das Kettenende hin gewandert ist.

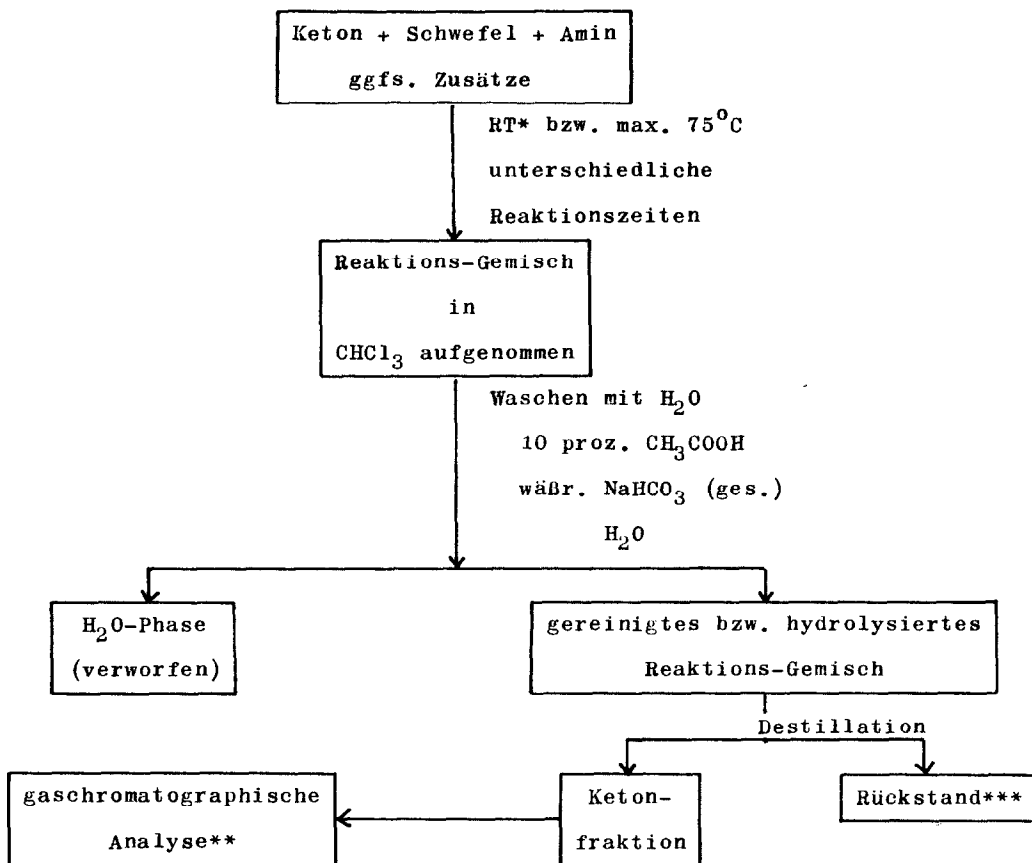
G. A. Berchtold und M. Carmack ⁴⁾ zeigten, daß 1,3-Diphenylpropanon-(2) bei Umsetzung mit Morpholin und Schwefel (Reaktionstemperatur: 100 bzw. 130°C) reversibel isomerisiert, bis das "thermodynamische" Gleichgewicht zwischen -on-(1) und -on-(2) erreicht ist. Während die hier niedergelegten Arbeiten bereits in vollem Gange waren, wurde eine Arbeit bekannt, in der M. Behforouz ⁵⁾ die durch Morpholin und Schwefel bei 130°C katalysierte Isomerisierung verschiedener Ketone im Hinblick auf den Mechanismus der WKR systematisch untersuchte. Schließlich berichtete K. Mayer ⁶⁾ über die bereits bei Raumtemperatur unter Schwefelkatalyse ablaufende Isomerisierung von Enaminen, die sich von Arylalkylketonen ableiten.

Wir fanden nun, daß Schwefel und primäre Amine bei Arylalkylketonen bereits bei Raumtemperatur eine Ketonisomerisierung bewirken. Wir untersuchten die Umsetzung von Arylalkylketonen (Propiophenon, n-Butyrophenon), α -Mercaptoketonen (α -Mercaptopropiophenon, α -Mercapto-n-butyrophenon) bzw. des N,n-Butyl-

ketimins des Propiophenons mit Schwefel und Aminen (primäre, sekundäre und tertiäre Amine bzw. deren Gemische) vor allem bei Raumtemperatur, aber auch bei erhöhter Temperatur (max. 75°C).

Die Versuche wurden analog Schema 1 durchgeführt und aufgearbeitet. Teilergebnisse unserer Versuche ⁷⁾ sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

SCHEMA 1



*) RT = Raumtemperatur

**) In einigen Fällen wurden die Ketone auch auf klassischem Wege durch NaHSO₃-Adduktbildung getrennt. (Methylbenzylketon bildet ein Addukt; Propiophenon nicht)

**) Über die Zusammensetzung dieses Rückstandes sind Arbeiten im Gange.

TABELLE 1

Ketonisomerisierung mit Schwefel und Aminen bei Raumtemperatur bzw. erhöhten Temperaturen (max. 75°C)

Keton [molare Mengen]	Schwefel	Amin*	Lösungsmittel [ml] pro 0.1 Mol Keton	Reaktions- zeit [Stdn.]	Reaktions- temperatur [°C]	Keton- Ausbeute [%]	Zusammensetzung
							$\frac{A}{B}$
a) Propiophenon							
0.1	0.5	0.5	-	66	RT	45	$\frac{75}{25}$
0.1	0.5	0.1	30 CH ₃ OH	66	RT	41	$\frac{87.5}{12.5}$
0.1	0.5	0.01	30 CH ₃ OH	66	RT	78	$\frac{97.5}{2.5}$
0.1	0.5	0.5	-	24	50	29	$\frac{69}{31}$
0.1	0.5	0.5	-	24	75	2	$\frac{48}{52}$
0.1	0.5	0.1 Mo*	25 CH ₃ OH	150	RT	67	$\frac{99}{-}$
b) α -Mercaptopropiophenon							
0.1	-	0.01	-	90	55	48	$\frac{97}{3}$
0.1	0.1	0.1	-	24	25	48	$\frac{51.5}{48.5}$
c) N,n-Butylketimin des Propiophenons							
0.1	0.5	0.4	-	24	RT	29	$\frac{74}{26}$
d) n-Butyrophenon							
0.1	0.5	0.5	-	24	25	75	$\frac{78}{21}$
0.1	0.5	0.5	-	24	50	51	$\frac{74}{17}$
0.1	0.5	0.5	-	24	75	3.5	$\frac{57}{30.5}$
e) α -Mercapto-n-butyro- phenon							
0.1	0.1	0.1	-	90	55	22.2	$\frac{74}{21}$
							$\frac{5}{5}$

A = Propiophenon; B = Methylbenzylketon; C = n-Butyrophenon [1-Phenylbutanon-(1)]; D = 1-Phenylbutanon-(2); E = 1-Phenylbutanon-(3); RT = Raumtemperatur

*) Mo = Morpholin (bei allen anderen Versuchen wurde n-Butylamin als Aminkomponente eingesetzt)

Setzt man Aryllalkylketone (Propiophenon, n-Butyrophenon) mit Schwefel und primärem Amin (n-Butylamin) bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (75°C max.) um, können nach Aufarbeitung (s. Schema) die stellungsisomeren Ketone nachgewiesen werden. In Blindversuchen wurde gezeigt, daß weder Amin bzw. Schwefel allein eine Isomerisierung bewirken, noch daß bei der Aufarbeitung eine säurekatalysierte Ketonisomerisierung stattfindet.

Die Ketonausbeute ist um so höher, je niedriger die Temperatur, je kürzer die Reaktionszeit und je kleiner die molaren Verhältnisse an Amin bzw. Schwefel zu Keton sind. Ketonausbeute und Isomerisierungsgrad sind gegenläufig. Schwefel und Amin sind nicht nur Katalysator für die Isomerisierung, sondern gehen auch Folgereaktionen mit Reaktionszwischenstufen ein (WKR ⁷⁾). Bei Einsatz von sekundärem Amin (Morpholin) oder tertiären Aminen (DABCO^{*}), Triäthylamin konnten wir keine Ketonisomerisierung feststellen. Weiterhin wurde die Bildung der entsprechenden Aldehyde (3-Phenylpropanal bzw. 4-Phenylbutanal) bisher nicht beobachtet. Bei der Entschwefelung (vgl. ²⁾) von α -Mercaptopropiophenon mit katalytischen Mengen an n-Butylamin wird in geringer Menge Methylbenzylketon gebildet. Bei der Einwirkung von stöchiometrischen Mengen an n-Butylamin und Schwefel auf α -Mercaptopropiophenon (bei 25°C) entstehen Propiophenon und Methylbenzylketon im Verhältnis von ca. 1:1 bei einer Ketonausbeute von ca. 50 %.

Aus unseren bisherigen Versuchen schließen wir, daß die Ketonisomerisierung in jedem Falle durch die bereits bei Raumtemperatur ablaufende schwefelkatalysierte Ketiminbildung aus Keton und primärem Amin ⁸⁾ eingeleitet wird. Da eine Enaminbildung aus Keton und sekundärem Amin (wie wir am Beispiel der Umsetzung von Morpholin mit Acetophenon zeigten ⁹⁾) nur in ganz untergeordnetem Maße stattfindet, bewirken sekundäre Amine bei Raumtemperatur keine merkliche Isomerisierung.

Der zweite Schritt der Reaktion ist in jedem Fall eine α -Thiolierung des primär gebildeten Ketimins. Als weitere mögliche Zwischenstufen vermuten wir u.a.

*) Diazabicyclooctan

das Auftreten eines Aziridin- bzw. Thiiranringes.

In unsere weiteren, noch nicht abgeschlossenen Arbeiten haben wir die Isomerisierung von rein aliphatischen Ketonen und solchen Ketonen, die bei Umsetzung mit Amin und Schwefel nicht zu Willgerodt-Kindler-Produkten führen (Alkylcyclohexanone, Ketone ohne endständige Methylgruppe, verzweigte Ketone mit endständiger Methylgruppe) einbezogen. Wir werden demnächst darüber berichten.

LITERATUR

- 1) vgl. The chemistry of the carbonyl-group

Edited by S. Patai, Interscience Publishers, London-New York Sydney .
(1966), S. 773 ff. mit zahlreichen Literaturhinweisen

- 2) vgl. F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem,

Angew. Chem. 75, 1050 (1963)

- 3) R. H. Bible jr., J. Amer. chem. Soc. 79, 3924 (1957)

- 4) G. A. Berchtold und M. Carmack, Dissertation Abstr. 20, 1162 (1959)

- 5) M. Behforouz, Dissertation Abstr. 26, 6365 (1966)

vgl. auch M. Carmack, G. A. Berchtold und M. Behforouz, 147th Meeting
Am. Chem. Soc. Philadelphia, April 1964, Abstr. of Papers

- 6) R. Mayer, Second organic sulphur symposium University of Groningen/Niederlande, May 1966, Abstr. of Papers

- 7) F. Asinger, H. Offermanns und H.-D. Köhler (bisher unveröffentlicht)

- 8) F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. 95, 24 (1964)

- 9) F. Asinger und H. Offermanns (unveröffentlichte Ergebnisse)