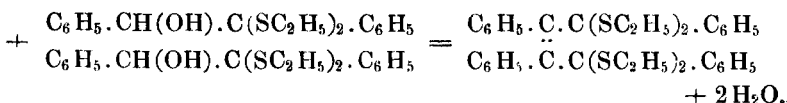


73. Theodor Posner: Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Benzoins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

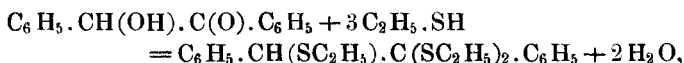
(Eingegangen am 16. Januar 1902.)

Bei Gelegenheit einer früheren Arbeit¹⁾ hatte ich beobachtet, dass sich Benzoïn mit Aethylmercaptan condensiren lässt. Das entstandene, wohlcharakterisirte Condensationsproduct entsprach aber in seiner Zusammensetzung nicht dem erwarteten normalen Aethylmercaptol des Benzoins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(SC_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$, sondern der Formel $C_{13}H_{20}S_2$, enthält also die Bestandtheile eines Moleküls Wasser weniger. Für die Entstehung einer Verbindung von dieser Zusammensetzung existiren nur zwei Möglichkeiten von einiger Wahrscheinlichkeit. Entweder entsteht zunächst das normale Mercaptol von obiger Formel, und unter dem Einfluss des Condensationsmittels findet dann zwischen zwei Molekülen des Mercaptols eine Abspaltung von zwei Molekülen Wasser unter Zusammentritt der beiden Mercaptolmoleküle statt:

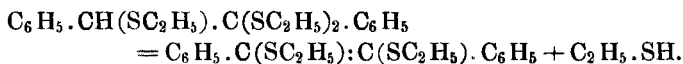


Der entstehende Körper würde dann die Formel $C_{36}H_{40}S_4$, also die gefundene procentuale Zusammensetzung haben.

Die zweite Möglichkeit ist die, dass sich zunächst im Benzoïn nicht nur die Ketogruppe, sondern auch die benachbarte Hydroxylgruppe mit Mercaptan condensirt:



dass aber dies primäre Product unbeständig ist und sofort wieder ein Molekül Mercaptan abspaltet:



Zwischen diesen beiden Formeln konnte damals noch nicht entschieden werden, und wurde der Körper daher vorläufig als Anhydrobenzoïnmercaptol bezeichnet.

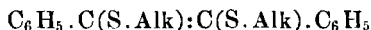
In der vorliegenden Arbeit wurde nun zunächst das Verhalten des Benzoins gegen andere Mercaptane untersucht. Es zeigte sich, dass Benzoïn auch mit Benzylmercaptan, Amylmercaptan und Thio-phenol leicht condensirbar ist, und dass in allen Fällen nicht das normale Mercaptol, sondern stets das um ein Molekül Wasser ärmere

¹⁾ Diese Berichte 33, 2989 [1900].

Product entsteht, dass es sich also um eine ganz allgemeine Reaction des Benzoïns handelt.

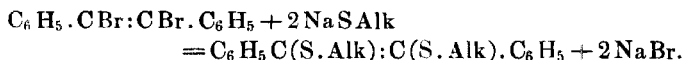
Schon bei dem Aethylderivat war versucht worden, durch Oxydation des Anhydromercaptols zu einer Aufklärung der Formel zu gelangen, in der Hoffnung, dass hierbei ein dem Mercaptol entsprechendes Disulfon entstehen würde. Diese Oxydationsversuche wurden mit allen möglichen Vorsichtsmaassregeln bei den drei neuen Producten wiederholt, aber stets wurden die schwefelhaltigen Gruppen völlig abgespalten und fast quantitativ Benzil erhalten.

Da die nach der ersten der beiden vorher besprochenen Möglichkeiten entstehenden Verbindungen die doppelte Molekulargrösse haben mussten, als die dem zweiten Schema entsprechenden Körper, so bot die Bestimmung der Molekulargrösse das einfachste Mittel zu der gewünschten Entscheidung. Die Bestimmungen, die nach der Landsberger'schen Methode der Siedepunkterhöhung ausgeführt wurden, zeigten unzweifelhaft, dass die entstandenen Körper durchweg die einfachen Molekulargrössen besitzen. Hiernach besteht kein Zweifel mehr, dass die Condensationsproducte des Benzoïns mit den verschiedenen Mercaptanen nach der allgemeinen Formel

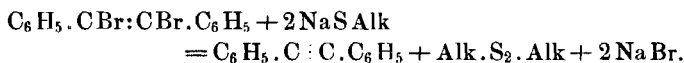


zusammengesetzt sind.

Die neuen Verbindungen sind also als Dithioalkylsubstitutionsproducte des Stilbens aufzufassen; sie sind dieselben Verbindungen, die Otto¹⁾ vergeblich aus Stilbendibromid und Natriummercaptid zu erhalten versuchte:



Merkwürdiger Weise lässt sich diese einfache Umsetzung nicht ausführen, vielmehr wirkt das Natriummercaptid lediglich bromabspaltend, während es selbst sein Natrium an das Brom abgibt. Die Reactionsproducte sind also Tolan und Alkyldisulfid.



Da Otto bei seinen Versuchen nur die Natriumverbindung des Phenylmercaptans angewandt hat und es mir nach den Erfahrungen anderweitiger Arbeiten nicht unmöglich erschien, dass andere Mercaptane leichter die gewünschte Reaction eingehen würden, machte ich noch verschiedene Versuche, Stilbendibromid mit Natriumbenzylmercaptid umzusetzen, aber stets waren Tolan und Benzylidisulfid die einzigen Producte der Reaction, sodass der Ersatz der Bromatome

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 53, 10.

im Stilbendibromid durch Thioalkylgruppen direct wohl nicht ausführbar ist.

Um in den Dithioalkylstilbenen das Vorhandensein einer Doppelbindung direct nachzuweisen, wurden Anlagerungsversuche mit Brom gemacht. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die vorliegenden Verbindungen kein Brom zu addiren vermögen. Dieses Fehlen der Additionsfähigkeit kann jedoch nicht als der ungesättigten Natur der Verbindungen widersprechend angesehen werden, da sowohl Autenrieth¹⁾ als auch Posner und Fahrenhorst²⁾ schon in anderen Fällen die Erfahrung gemacht haben, dass die Anwesenheit schwefelhaltiger Gruppen die Additionsfähigkeit zweifellos vorhandener Doppelbindungen für Brom aufhebt.

Experimenteller Theil.

Benzoïn wurde in Eisessig gelöst und die für drei Moleküle berechnete Menge Benzylmercaptan hinzugefügt. Nach der Sättigung dieser Lösung mit Salzsäuregas wurden einige Stangen wasserfreien Chlorzinks hinzugefügt und das Ganze ungefähr zwölf Stunden stehen gelassen. Während dieser Zeit hatten sich lange Nadeln aus dem Eisessig abgeschieden, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Beim Schütteln des Filtrats mit Wasser schied sich ein specifisch schweres Oel ab, das nach Aufnahme in Aether mit Natronlauge gereinigt wurde. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein festes Product zurück, das mit den zuerst abfiltrirten Nadeln vereinigt wurde. Es liess sich aus einer grösseren Menge Alkohol umkrystallisiren. Wie die Schwefelbestimmung der erhaltenen Verbindung zeigt, liegt nicht das normale Mercaptol des Benzoïns vor, sondern ein Product, welches ein Molekül Wasser weniger enthält.

Der Körper ist in Alkohol ziemlich schwer löslich, krystallisirt jedoch aus einer grösseren Menge Lösungsmittel in schönen Nadeln aus, die bei 174—175° schmelzen. In Eisessig und Chloroform ist er leicht löslich.

0.1555 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 0.1132 g BaSO₄.

C₂₈H₂₄S₂. Ber. C 79.3, H 5.7, S 15.1.

Gef. » 79.2, » 5.6, » 15.0.

Das normale Benzoïnmercaptol würde 14.5 pCt. Schwefel, 76.0 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff enthalten.

Da nun, wie in der Einleitung näher ausgeführt ist, Zweifel darüber bestanden, ob eine bi- oder mono-molekulare Verbindung vorliegt, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Landsberger'schen Methode der Siedepunkterhöhung gemacht. Wegen der

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 341.

²⁾ Diese Berichte 32, 2764 [1899].

Schwerlöslichkeit der Substanz in Alkohol wurde Chloroform als Lösungsmittel verwandt. Dasselbe wurde vor der Bestimmung zwölf Stunden über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei nur der constant bei 61° übergehende Antheil zur Ausführung der Bestimmung aufgefangen wurde. Der genaue Siedepunkt des Chloroforms lag bei 61.350°. Nach Hinzufügen von 0.3950 g Substanz stieg derselbe auf 61.705°. Da 10.895 g Lösungsmittel gebraucht waren, und die molekulare Siedepunktsconstante für Chloroform 36.6 beträgt, entspricht dies einem Molekulargewicht 374. Die berechnete Molekulargrösse der Monomolekularverbindung beträgt 429; die bimolekulare Formel ist daher ausgeschlossen und die Verbindung ist

1.2-Dithiobenzyl-1.2-diphenyläthen (Dithiobenzylstilben), $C_6H_5 \cdot C(SC_7H_7) : C(SC_7H_7) \cdot C_6H_5$.

Die analog dargestellte Substanz aus Benzoïn und Amylmercaptan schied sich beim Abkühlen des Condensationsproductes durch eine Kältemischung in Gestalt langer Nadeln ab, die abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Wie erwartet, zeigte die Verbindung auch diesmal nicht die Zusammensetzung des Mercaptols, sondern der um ein Molekül Wasser ärmeren Verbindung. Es ist

1.2-Dithioamyl-1.2-diphenyläthen (Dithioamylstilben),
 $C_6H_5 \cdot C(SC_3H_{11}) : C(SC_3H_{11}) \cdot C_6H_5$,

und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 76—77°.

0.1292 g Sbst.: 0.3536 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.1434 g Sbst.: 0.3945 g CO_2 ; — 0.1877 g Sbst.: 0.2296 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{32}S_2$. Ber. C 75.0, H 8.3, S 16.7.

Gef. » 74.6, 75.0, » 7.7, » 16.8.

Das normale Mercaptol des Benzoïns würde 15.9 pCt. Schwefel, 71.6 pCt. Kohlenstoff und 8.5 pCt. Wasserstoff gegeben haben.

Wie beim vorhergehenden Benzoïnderivat wurde auch hier zur Sicherstellung der Molekulargrösse dieser Verbindung eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Landsberger'schen Methode gemacht. Der als Lösungsmittel benutzte absolute Alkohol zeigte den Siedepunkt 75.651°. Es wurden 0.3160 g Substanz hinzugefügt, wodurch der Siedepunkt auf 75.780° stieg. Die Constante für Alkohol ist 11.5. Da 7.2540 g Lösungsmittel angewandt waren, berechnet sich hieraus das Molekulargewicht zu 386. Die monomolekulare Verbindung muss das Molekulargewicht 384 haben.

Die Condensation von Benzoïn mit Phenylmercaptan erfolgte wie gewöhnlich durch Salzsäuregas und Zinkchlorid, jedoch schieden

sich in diesem Falle keine Krystalle ab. Das mit Natronlauge in ätherischer Lösung gereinigte Product blieb nach Verdampfen des Aethers als fester Körper zurück.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 160—162°; bei 144° fängt die Substanz an zusammen zu sintern. Sie ist in Eisessig, Chloroform und Aceton leicht löslich und stellt nach der Analyse

1.2-Dithiophenyl-1.2-diphenyläthen (Dithiophenylstilben),
 $C_6H_5.C(SC_6H_5):C(SC_6H_5).C_6H_5$,

dar.

0.1014 g Sbst.: 0.1191 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}S_2$. Ber. S 16.1. Gef. S 16.1.

Zur Feststellung der Molekulargrösse wurde ebenfalls eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Körpers in Alkohol musste auch hier zu einem anderen Lösungsmittel gegriffen werden, und zwar wurde Aceton verwandt. Nach der Vorschrift von Landsberger wurde das von Kahlbaum gelieferte Präparat vom Sdp. 56—58° ohne vorherige Rectification angewandt. Der Siedepunkt des Acetons lag bei 56.495°. Nach Hineinbringen von 0.2076 g Substanz zeigte das Thermometer 56.645°. Zur Lösung wurden 6.5224 g Aceton gebraucht, dessen Constante 16.7 ist. Dies entspricht einer Molekulargrösse von 354. Da das theoretisch berechnete Molekulargewicht der einfachen Verbindung 396 beträgt, ist die bimolekulare Formel auch hier ausgeschlossen.

Nach der vollständigen Analogie mit den hier neu untersuchten Verbindungen ist der früher¹⁾ dargestellte und damals vorläufig als Anhydrobenzoïnmercaptol bezeichnete Körper vom Schmp. 104—105° als

1.2-Dithioäthyl-1.2-diphenyläthen (Dithioäthylstilben),
 $C_6H_5.C(SC_2H_5):C(SC_2H_5).C_6H_5$,

anzusehen.

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde zum grössten Theil von Hrn. K. Bartelt ausgeführt.

Greifswald, Jannar 1902.

¹⁾ Diese Berichte 33, 2990 [1900].