

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 10

S. 2539–2826

ROLAND MAYER und MARGOT NITZSCHKE¹⁾

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, XX²⁾

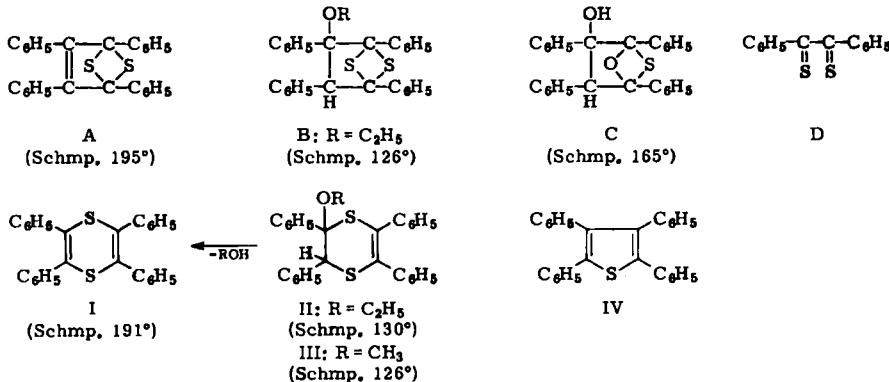
Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin und Benzil

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden
(Eingegangen am 29. März 1963)

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin entstehen ungesättigte 1,4-Dithiane. Dithiobenzil ist entgegen der Literatur bisher unbekannt. Die basenkatalysierte Einwirkung von H₂S auf Benzil erwies sich als ein leistungsfähiges selektives Reduktionsverfahren.

DIE SÄUREKATALYSIERTE EINWIRKUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AUF BENZOIN

Nach S. K. MITRA³⁾ sollen bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin in mit Chlorwasserstoff gesättigter äthanolischer Lösung die Verbindungen A, B und Dithiobenzil (D) oder in Gegenwart von Methanol die Produkte A und Centstehen. Diese Angaben erschienen uns aus theoretischen Gründen einer dringenden Überprüfung wert. Zudem bestand größtes Interesse an dem von MITRA angeführten Dithion D.



In Übereinstimmung mit der Literatur erhielten wir bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine mit Chlorwasserstoff gesättigte äthanolische Lösung von

1) Teilweise Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1963.

2) XIX. Mitteil.: R. MAYER und S. SCHEITHAUER, J. prakt. Chem., im Druck.

3) J. Indian chem. Soc. 15, 58 [1938].

Benzoin einen gelben Niederschlag, der abgesaugt und mit Äthanol extrahiert wurde. Die verbliebene Substanz I schmolz nach dem Umkristallisieren aus Toluol scharf bei 191°. Abgesehen von der Schmelzpunktsdifferenz stimmte I nach Analyse, Bruttoformel und Folgereaktionen mit der von MITRA als A angegebenen Verbindung überein. Durch Umsetzung mit Jodwasserstoff hatte MITRA Tetraphenylthiophen (IV) erhalten. Mit Brom entstand ein grünes Tetrabromid, aus dem das Halogen durch Erhitzen wieder abzuspalten war. Diese Reaktionen standen zunächst nicht im Widerspruch zur Formel A. Beim Entschwefeln mit Raney-Nickel resultierte aber Bibenzyl, so daß im Molekül nur 2 C-Atome in Kette gebunden sein konnten. Es handelte sich demnach bei der fraglichen Verbindung um 2.3.5.6-Tetraphenyl-1.4-dithia-cyclohexadien (Tetraphenyl-dithiin) (I), ein Ergebnis, das W. KIRMSE und L. HORNER⁴⁾ bereits 1958 formulierten. Diese hatten I durch Photolyse von 4.5-Diphenyl-1.2.3-thiodiazol unter N₂-Abspaltung erhalten, aber einen Schmp. von 185° gefunden. Deren Präparat war mit dem von uns erhaltenen nach Umkristallisieren aus Toluol identisch, so daß tatsächlich der von MITRA formulierten Verbindung A die Struktur I zukommt. I wandelt sich u. a. in hochsiedenden Lösungsmitteln leicht in IV um⁴⁾, da es wegen seines unebenen Ringes weniger mesomeriestabilisiert ist als dieses. Im IR-Spektrum von I ist — verglichen mit den C=C-Banden des *trans*-Stilbens (1605, 1600, 1590/cm) — eine deutliche offensichtlich durch Konjugation bedingte Frequenzverminderung zu beobachten: 1600, 1580, 1565/cm. Die höchste vergleichbare C=C-Frequenz liegt beispielsweise im 1-Thia-cyclohexen-(2) bei 1620/cm, beim weitgehend konjugierten Trithion bei 1585/cm.

Aus dem oben erwähnten gelben alkoholischen Filtrat von I kristallisierten blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 130°, die sich bei Lichteinwirkung intensiv gelb färbten. Obwohl MITRA für B einen Schmp. von 126° angibt, ist seine Verbindung nach der Bruttoformel und den Folgereaktionen mit unserer identisch. Statt B kommt ihr aber die Struktur II zu. So war II durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure quantitativ in I zu überführen. Das IR-Spektrum zeigt entsprechend der Struktur II im vergleichbaren Bereich ein mit dem Stilben völlig identisches Spektrum, so bei den Banden 1440, 1500, 1580—1590 und 1605/cm. In B wäre keine Doppelbindung vorhanden. Eine im Stilbenspektrum und auch in I fehlende, aber für II charakteristische Frequenz bei 1100/cm führen wir auf eine asymmetrische Valenzschwingung aliphatischer Äther bzw. Ketale zurück. Die Anwesenheit einer Äthoxygruppierung in II und deren Stellung ergaben sich u. a. aus der schon von MITRA gefundenen Umsetzung von Äthoxy-desoxybenzoin mit H₂S in mit Chlorwasserstoff gesättigter alkoholischer Lösung, die zu II neben I führte.

Erwähnenswert für das Verständnis der Gesamtreaktion erscheint uns die extrem leichte und schon bei Raumtemperatur mit etwa 70-proz. Ausbeute ablaufende⁵⁾ Ätherbildung von Benzoin in Äthanol/HCl. Da der Äthyläther gut in Äthanol löslich ist, wird verständlich, weswegen sich Benzoin nur schwer in Äthanol, aber leicht in Äthanol/HCl löst.

Nach MITRA wird in methanolischer Lösung neben A (also I) noch C vom Schmp. 165° gebildet, das mit Jodwasserstoffsäure in Tetraphenylthiophen (IV) zu überführen, aber an der Hydroxylgruppe nicht zu acylieren war. Wir konnten diese Ver-

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 614, 10 [1958].

⁵⁾ Vgl. schon E. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2413, 2415 [1893].

bindung nicht isolieren. Stattdessen erhielten wir eine äußerlich und in den entscheidenden Banden im IR-Spektrum mit II übereinstimmende und bei 126° schmelzende Verbindung III. Im Misch-Schmp. mit II zeigte sich eine Depression um 10°. III ließ sich unter Abspaltung von Methanol in I überführen und war damit als Methyläther III charakterisiert.

Am interessantesten war für uns die Angabe von MITRA, Dithiobenzil (D) erhalten zu haben. Sieht man von einer als Nebenprodukt bei der Umsetzung von n-Butan mit Schwefel isolierten und als Thiophen-dithion-(3,4) formulierten Verbindung ab⁶⁾, wäre dies das einzige bisher bekannte α -Dithion.

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, Dithiobenzil (D) zu fassen. Bei allen Ansätzen war aus den Mutterlaugen durch Zugabe von Eis nur in geringster Menge eine zähe, klebrige braungrüne Masse zu erhalten, die sich weder umkristallisieren noch chromatographisch reinigen ließ und sekundär in Stilben überging. Mit Phenylhydrazin erfolgte keine Reaktion zum Bishydrazon des Benzils. MITRA leitete daraus den Strukturbeweis für D ab und stellte sich die Bildung von D aus Benzoin über $C_6H_5-\text{CH}(\text{SH})-\text{CS}-C_6H_5$ vor. Nach unseren sorgfältig durchgeföhrten Untersuchungen scheint aber Dithiobenzil bisher unbekannt zu sein; wir erklären uns die Angaben der Literatur so, daß evtl. eine im Benzoin vorhanden gewesene Verunreinigung das Dithion D vorgetäuscht hat, zumal unter den Bedingungen von 10.00 g eingesetztem reinen Benzoin schon 9.89 g durch die identifizierten Folgeprodukte I, II und Stilben verbraucht werden.

Es seien noch unsere zahlreichen vergeblichen Versuche erwähnt, auf anderem Wege zum gesuchten Dithiobenzil (D) zu gelangen. Keine der gebräuchlichen Methoden zur Darstellung von Thioketonen führte zu Dithiobenzil, wohl aber vereinzelt zu evtl. Folgeprodukten. So weicht beispielsweise Benzil bei der Umsetzung mit P_4S_10 zum Tetraphenylthiophen (IV) aus. Während Tolantetrachlorid nicht mit Thioessigsäure reagiert, wird beim Versuch, die Bromatome im Stilbendibromid durch SH-Gruppen zu substituieren, ausschließlich Stilben erhalten.

Lediglich bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzil in äthanolischer Chlorwasserstoffsäure tritt schon nach wenigen Minuten eine starke Blaufärbung ein (Absorptionsmaximum bei 595 m μ), die aber nach etwa 1 Stunde verblaßt. Das Spektrum entspricht den bei Diarylthioketonen angegebenen Werten. Das unter besonderen Bedingungen zu erhaltende grünblaue Reaktionsprodukt liefert unter H_2S -Entwicklung das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzils. Es gelang jedoch weder durch fraktionierte Kristallisation, Säulenchromatographie noch durch Destillation, eine Thioketoverbindung zu isolieren. Über nähere Einzelheiten vgl. I. c.¹⁾. *)

DIE EINWIRKUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF AUF BENZIL

Umfangreiche Erfahrungen liegen in unserem Arbeitskreis über die basenkatalysierte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Monoketone vor, die zu geminalen Dithiolen oder Thioketonen⁷⁾ führt. Überraschenderweise traten aber unter analogen

*) *Anm. b. d. Korr.:* Über einen aus Diphenylacetylen und Nickelsulfid entstehenden Nickelkomplex des Dithiobenzils vgl. Vortragsreferat G. N. SCHRAUZER, Angew. Chem. 75, 250 [1963].

6) P. D. CAESAR und P. D. BRANTON, Ind. Engng. Chem. 44, 122 [1952].

7) R. MAYER, G. HILLER, M. NITZSCHKE und J. JENTZSCH, Angew. Chem., im Druck; vgl. J. JENTZSCH, J. FABIAN und R. MAYER, Chem. Ber. 95, 1764 [1962].

Bedingungen beim Benzil keine schwefelhaltigen Folgeprodukte, sondern unter Abscheidung von elementarem Schwefel die Reduktionsprodukte Benzoin oder Desoxybenzoin auf⁷⁾.

Der nahezu quantitative Verlauf und die hohe Selektivität dieser unter Eiskühlung erfolgenden Reduktion sind dabei besonders erwähnenswert.

Auffallend ist, daß nur eine Carbonylgruppe angegriffen wird; der Versuch, Desoxybenzoin durch vielstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff weiter zu reduzieren oder in ein Dithiol umzuwandeln, gelingt nicht. Auch das einmal aus Benzil entstandene Benzoin bleibt unter den Bedingungen unangegriffen.

Offensichtlich spielt bei der von uns gefundenen Reduktion des Benzils zu Benzoin oder Desoxybenzoin das Amin eine entscheidende Rolle. So führt das tertiäre Amin Pyridin ungeachtet des verwendeten Lösungsmittels in allen Fällen zur Ausbildung einer Methylengruppe (also zu Desoxybenzoin), während die sekundären Amine Morpholin oder Piperidin die Entstehung von Benzoin begünstigen.

Auch die Wahl des Lösungsmittels bleibt nicht ohne Einfluß: In Methanol bildet sich ausschließlich Desoxybenzoin, also die Methylengruppe, aus, wenn auch bei Piperidinzugabe in nur 33-proz. Ausbeute. Ein Wasserzusatz stört prinzipiell nicht, doch läßt sich das Reduktionsprodukt dann schwieriger isolieren. Während es beim Arbeiten in methanolischer Lösung ohne Aminzusatz zu keiner Reaktion kommt, wird Benzil in sorgfältig gereinigtem Dimethylformamid ohne Aminzusatz durch Schwefelwasserstoff bis zum Desoxybenzoin reduziert. Nach Zusatz von Piperidin bildet sich dagegen quantitativ Benzoin.

Der Reaktionsverlauf ist bisher unklar. Als bewiesen darf gelten, daß der quantitativ abgeschiedene Schwefel sofort beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs und nicht erst nachträglich beim Aufarbeiten, etwa nach Säurezugabe entsteht. Ferner ist Benzoin Endprodukt und nicht etwa ein Zwischenläufer der Desoxybenzoinbildung, wie überhaupt Alkohole unter diesen Bedingungen nicht zu reduzieren sind.

Hier nicht näher aufgeführt (vgl. I. c.¹⁾), aber für den Mechanismus wichtig erscheint die Tatsache, daß Benzil im Prinzip auch in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zu reduzieren ist. Die Ausbeuten sind jedoch nur mäßig. Auch Alkalihydroxide wirken katalytisch.

Die Spektren wurden von der analytischen Abteilung unseres Institutes am Gerät UR 10 (VEB Carl Zeiß, Jena) aufgenommen und von Herrn Dr. GLUCH ausgewertet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmp. sind unter dem Heiztischmikroskop bestimmt und korrigiert.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin in Äthanol/HCl

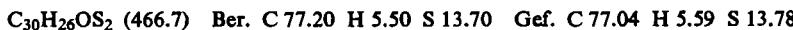
2.3.5.6-Tetraphenyl-1,4-dithiacyclohexadien (I): Eine Aufschlämmung von 10.0 g Benzoin in 200 ccm absol. Äthanol sättigte man unter Eiskühlung und Schütteln mit Chlorwasserstoff bis zum Auflösen des Benzoins und leitete bei Raumtemperatur 2 Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Der gelbe voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt (Filtrat A) und getrocknet, dann in der Hitze mit Äthanol behandelt und der blaßgrüne Festkörper noch heiß abfiltriert (Filtrat B). Farblose Nadeln (aus Toluol) vom Schmp. 191°. Ausb. 6.1 g (62% d. Th.).

$C_{28}H_{20}S_2$ (420.6) Ber. C 80.00 H 4.70 S 15.20 Gef. C 79.81 H 4.71 S 15.00

I wird in Chloroform durch *Brom* in ein tiefgrünes *Tetrabromid* der Zusammensetzung $C_{28}H_{20}Br_4S_2$ übergeführt. Nadeln vom Schmp. 139°.

Aus dem Filtrat A resultiert nach der Destillation des in Äthanol gelösten Rückstandes *trans-Stilben*.

5-Aethoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dithiacyclohexen-(2) (II): Aus dem vorstehend beschriebenen Filtrat B nach Abkühlen: gelbe Nadeln vom Schmp. 130° (aus Aceton/Äthanol). Ausb. 3.6 g (33% d. Th.).



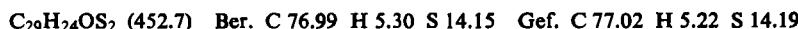
Nach 6stdg. Erhitzen von II in Äthanol/HCl kristallisierte in nahezu quantitativer Ausb. I aus der Lösung. Identifizierung durch Spektrenvergleich und Misch-Schmp.

Bibenzyl aus I: 0.5 g I wurden mit 5 g RANEY-Nickel in Äthanol 4 Stdn. erhitzt. Aus der filtrierten und eingegangten Lösung kristallisierte in der Kälte *Bibenzyl* vom Schmp. 49°, das mit authent. Material übereinstimmte.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzoin in Methanol/HCl

I und 5-Methoxy-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dithiacyclohexen-(2) (III): 10.0 g *Benzoin* und 250 ccm absol. *Methanol* wurden unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 24 Stdn. bei 15° mit gasförmigem *Schwefelwasserstoff* behandelt, wobei sich ein gelber Niederschlag abschied. Das Gesamtgemisch goß man auf Eis, trennte den Festkörper ab und digerierte diesen mit Aceton. Rückstand: 6.5 g I (65% d. Th. als Rohausb.).

III kristallisierte nach Einengen aus der Acetonlösung. Gelbe Nadeln vom Schmp. 126°. Ausb. 3.5 g (33% d. Th.).



III geht beim Erhitzen mit alkoholischer Chlorwasserstoffsäure quantitativ in I über.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzil unter Aminzusatz (Reduktion des Benzils)

Etwa 1 Mol Benzil löst man in Methanol oder gereinigtem Dimethylformamid, versetzt mit einigen ccm des jeweiligen Amins und leitet unter Eiskühlung etwa 4 Stdn. trockenen Schwefelwasserstoff ein. Der abgeschiedene Schwefel wird entfernt und die Lösung mit stark verd. Salzsäure angesäuert. Die ausfallenden flüssigen oder festen Produkte werden durch gelindes Erwärmen in Methanol gelöst und so von weiterem Schwefel grob getrennt. Entweder läßt sich das in Methanol gelöste Reduktionsprodukt aus diesem Lösungsmittel umkristallieren oder durch Destillation reinigen.

Es entsteht Benzoin (Piperidin/Dimethylformamid⁸⁾) bzw. Desoxybenzoin (Piperidin/Methanol⁹⁾ Pyridin/Dimethylformamid, Pyridin ohne Lösungsmittel, Morpholin/Methanol, Anilin/Dimethylformamid, Dimethylformamid ohne Amin) in jeweils quantitativer Ausbeute, oder aber ein Gemisch von Benzoin und Desoxybenzoin (Morpholin/Dimethylformamid, Morpholin bzw. Piperidin ohne Lösungsmittel). Methanol allein oder Methanol/Anilin verändern unter obigen Bedingungen Benzil nicht.

Die Charakterisierung von Benzoin und Desoxybenzoin erfolgte durch Misch-Schmp. und Spektrenvergleich mit authent. Material, ferner durch Papierchromatographie der 2,4-Dinitrophenylhydrazone. Anfallende Gemische wurden in die 2,4-Dinitrophenylhydrazone übergeführt und diese papierchromatographisch getrennt (Cyclohexan, absteigend während 24 Stdn., Entwickler: 10-proz. alkohol. Natriumhydroxydösung). Relative *Rf*-Werte, bezogen auf Desoxybenzoin = 1 (braunvioletter Fleck): Benzil = 0.49–0.50 (violett); Benzoin = 0.14–0.16 (braun). Über Einzelheiten vgl. I. c.¹⁾ und ⁷⁾.

⁸⁾ quantitative Umsetzung bereits nach 1 Stde.

⁹⁾ nach 7 Stdn. erst 33-proz. Umsatz.