

Notiz zur Darstellung von 1,3-Dimercaptobenzol

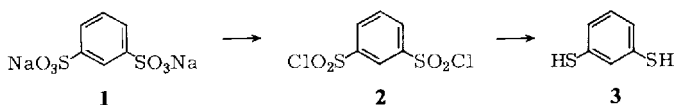
Fritz Vögtle*, Rainer G. Lichtenthaler und Michael Zuber

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 2. Oktober 1972

Nach einem von Zincke und Krüger¹⁾ angegebenen Verfahren wird 1,3-Dimercaptobenzol (3) aus 1,3-Benzoldisulfonyl-dichlorid (2) durch Reduktion mit Zink/HCl erhalten. Wie die entsprechende Darstellung von Thiophenol²⁾ scheint diese Reaktion stark vom sorgfältigen Einhalten genauer Temperaturbedingungen sowie von der Art des verwendeten Zinkstaubs abzuhängen: die Ausbeuten schwanken außerordentlich stark.

Wir wandten daher die von Wagner³⁾ 1966 beschriebene Methode zur Darstellung von substituierten Thiophenolen aus Sulfochloriden mittels roten Phosphors und katalytischer Mengen Jod in siedendem Eisessig an, die sich auch im Falle des 1,3-Dimercaptobenzols als zuverlässig und bequem erwies⁴⁾.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1,3-Benzoldisulfonyl-dichlorid (2): 300 g (1.08 mol) 1,3-benzoldisulfonsaures Dinatriumsalz (1) und 600 g (2.9 mol) PCl₅ werden in der Reibschale gut vermischt und in einem Kolben mit 60 cm hohem Steigrohr im Ölbad 2 h lang auf 140–160° erhitzt, wobei das Gemenge sich verflüssigt. Das auf ca. 50° abgekühlte Produkt wird vorsichtig in ein mit 1.5 kg Eis gefülltes 3-l-Becherglas eingegossen, wobei von außen zusätzlich mit Eis gekühlt wird. Das teilweise erstarrte Sulfochlorid wird nach 2 h abgetrennt, die wäßr. Phase schüttelt man 2mal mit Äther aus. Aus der mit Na₂SO₄ getrockneten und i. Vak. eingedampften Ätherlösung kristallisieren 217 g (Rohausb. 75%) 2 mit Schmp. 43–46°. Umkristallisation aus Äther liefert reines 2 mit Schmp. 63°, Lit.-Schmp.¹⁾ 63°.

Zur Darstellung des 1,3-Dimercaptobenzols (3) kann das Rohprodukt ohne Nachteile eingesetzt werden.

¹⁾ Th. Zincke und O. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 3468 (1912).

²⁾ R. Adams, C. S. Marvel, H. T. Clarke und K. Ogden, Org. Synthesis, Coll. Vol. I, 504 (1961).

³⁾ A. W. Wagner, Chem. Ber. **99**, 375 (1966).

⁴⁾ Diese Methode wird auch von F. Fehér, K. Glinka und F. Malcharek, jedoch ohne experimentelle und Ausbeute-Angaben erwähnt: Angew. Chem. **83**, 439 (1971), Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 413 (1971).

1,3-Dimercaptobenzol (3): In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Steigrohr wird ein Gemisch aus 250 ml Eisessig, 62 g (2.0 mol) rotem Phosphor und 3.0 g (23 mmol) Jod unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dann werden 116 g (0.42 mol) **2** portionsweise durch das Steigrohr zugegeben. Nachdem die Reaktion unter Aufsieden der Lösung und Entwicklung von Joddämpfen angesprungen ist, wird die Heizung abgestellt. Das restliche Sulfochlorid wird so zugegeben, daß das Gemisch am Sieden bleibt, aber möglichst keine Joddämpfe aus dem Kühler entweichen. Danach wird noch 2–3 h unter Rückfluß weitergerührt. Man läßt abkühlen und gibt vorsichtig 200 ml Wasser zu. Anschließend erhitzt man 1 h zum Sieden, überführt dann das Produkt in einen 2–3-l-Kolben und destilliert mit Wasserdampf. Die wäßr. Phase wird nach Abtrennen des flüssig abgeschiedenen 1,3-Dimercaptobenzols im Scheidetrichter 2–3 mal mit Äther extrahiert, die Ätherlösung nach Trocknen mit Na₂SO₄ i. Vak. eingedampft. Es resultierten insgesamt 43–45 g (72–75%) eines fast farblosen Öls, das im Kühlschrank langsam erstarrt. Die weitere Reinigung des 1,3-Dimercaptobenzols erfolgt zweckmäßig durch Destillation: Sdp. 118–119°/12 Torr, Lit.-Sdp.¹⁾ 123°/17 Torr; Schmp. 25°¹⁾. Zur Identifizierung eignet sich das ¹H-NMR-Spektrum: δ (SH) = 3.4 ppm (s), δ (H_{aromat.}) zentriert um 7.2 ppm (1 H) und δ = 7.05 ppm (3 H); in CDCl₃ (60 MHz).

[374/72]