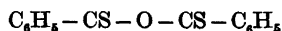


Die Nichtexistenz des „Dithiobenzoyloxids“ und des „Dibenzoyldisulfons“ von Lewis

ALEXANDER SENNING^a und KURT SCHANK^b

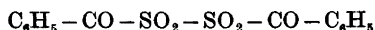
^a Chemisches Institut der Universität Aarhus, DK-8000 Århus C, Dänemark und ^b Fachrichtung 14.1 — Organische Chemie der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken, Deutschland

1940 beschrieb Lewis¹ die Synthese von „Dithiobenzoyloxid“, **1**, aus Benzoylchlorid, Pyridin und Schwefelwasserstoff.



1

Oxidation von **1** mit halbkonzentrierter Salpetersäure liefert nach Lewis das „Dibenzoyldisulfon“, **2**.



2

Als Strukturbeweise werden lediglich Elementaranalysen und uncharakteristische Abbaureaktionen angeführt.

Obwohl **1** und **2** nach dem heutigen Stand des Wissens äusserst labil sein müssten und unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht haltbar sein können, ist die obige Arbeit unseres Wissens noch nicht nachgearbeitet oder auf andere Weise korrigiert worden.

Wir haben diese Nacharbeitung vorgenommen und konnten feststellen, dass das als **2** bezeichnete Produkt das schon seit 1920 bekannte Benzylidenthiobenzoat **3**² ist.



3

Das von Lewis als **1** angesprochene Produkt besteht im wesentlichen aus **3** und Benzoesäure. Die von Lewis angegebenen Elementaranalysenwerte der als **1** und **2** angesprochenen Produkte liessen sich bei unserer Nacharbeitung nicht reproduzieren. Wir sind dieser Diskrepanz nicht näher nachgegangen.

Die Bildung von **3** ist bereits unter verschiedenen Bedingungen gründlich untersucht worden. Bergmann² erhielt es aus Benzoylchlorid und Kaliumsulfid in Ethanol. Behringer und Grunwald³ stellten fest, dass die Bildung von **3** aus Thiobenzoesäure durch Thiobenzoatationen katalysiert wird und schliesslich beobachteten Demuyneck und Vialle,⁴ dass **3** aus geminalen Dithiolen (die wohl lediglich die Rolle einer Schwefelwasserstoffquelle spielen), Benzoylchlorid und Pyridin entsteht, also im wesentlichen unter den von Lewis angewandten Reaktionsbedingungen.

Versuche. Bei der Nacharbeitung der Vorschrift von Lewis¹ wurde ein Produkt erhalten, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ethanol zwischen 108 und 123 °C schmolz und nach TLC, IR, NMR und MS aus **3** und Benzoesäure bestand.

0,2 g dieses Rohprodukts wurden nach Lewis¹ bei 50 °C 20 Min. mit 25 ml halbkonzentrierter Salpetersäure gerührt. Nach Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Ethanol wurden 60 mg **3**, F: 139–140 °C (Lit.² F: 141 °C) erhalten. IR (KBr): ν_{CO} 1674 cm⁻¹. NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): δ 6,75 (1 H, s), 7,2–8,1 (15 H, m). MS (IP 70 eV; *m/e*): 364 (M), 300, 259, 258, 227, 221, 165, 153. Das Produkt gab eine korrekte Elementaranalyse und war mit einer nach Lit.² dargestellten authentischen Probe identisch.

1. Lewis, D. T. *J. Chem. Soc.* (1940) 831.
2. Bergmann, M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53 (1920) 979.
3. Behringer, H. und Grunwald, G. F. *Justus Liebig's Ann. Chem.* 600 (1956) 23.
4. Demuyneck, M. und Vialle, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962) 2126.

Eingegangen am 9. Oktober 1978.