

Roland Mayer, Steffen Scheithauer¹⁾ und Dieter Kunz²⁾

Schwefel-Heterocyclen und Vorstufen, 59³⁾

Clemmensen-Reduktion und Halbstufenpotentiale einiger Thiocarbonsäuren und Abkömmlinge

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 5. Oktober 1965)

Einige Mono- und Dithiocarbonsäuren, Thion-, Thiol- und Dithioester sowie Thioamide werden dargestellt und nach Clemmensen bzw. polarographisch reduziert. Die relativen Reduzierbarkeiten sind angegeben und Reduktionsmechanismen von Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Selenocarbonylverbindungen und Imidsäure-Derivaten diskutiert. Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen können die Carbonylgruppen von Monothiocarbonsäuren, Thiol- und Selenolestern mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in CH_2 -Gruppen übergeführt werden.

Gestützt auf ein umfangreiches Vergleichsmaterial, kann man annehmen, daß

1) bivalenter Schwefel im Gegensatz zum Sauerstoff nachbarständige p-Elektronen zu delokalisieren vermag (Acceptorwirkung),

2) Schwefel hinsichtlich einer Elektronenabgabe eine geringere Neigung zur Mesomerie zeigt als Sauerstoff, prinzipiell aber als schwacher Donator wirken kann und

3) sich Carbonyl- und Thiocarbonylgruppierungen vor allem in ihrer Polarisierbarkeit unterscheiden; dabei ist die wegen der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs stark polare Carbonylgruppe schwerer polarisierbar als die weniger polare Thiocarbonylgruppe, deren schwächere 2p-3p- π -Bindung einem Elektronendruck leichter nachgibt als die 2p-2p- π -Bindung eines Carbonyls.

Ausgehend von diesen Überlegungen, sollte es möglich sein, ein sonst nur schwer oder nicht reduzierbares Carbonyl (z. B. das eines Esters oder einer Säure) durch nachbarständigen Schwefel für eine Reduktion wesentlich aktiver zu machen. Auch sollte durch den heute präparativ leicht ausführbaren Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Schwefel die Reduzierbarkeit verbessert werden.

Wir haben zahlreiche derartige Verbindungen einschließlich einiger Selen- und Stickstoffderivate nach Clemmensen reduziert und mit teilweise überraschend hohen Ausbeuten die Carbonyl- bzw. Thiocarbonylgruppe in die CH_2 -Gruppe übergeführt. Um die jeweiligen relativen Reduzierbarkeiten festzustellen, wurden zudem die polaro-

¹⁾ Teil der geplanten Dissertat. S. Scheithauer, Technische Univ. Dresden.

²⁾ Teil der geplanten Dissertat. D. Kunz, Technische Univ. Dresden.

³⁾ 56. *Mittel.*: J. Faust und R. Mayer, *Z. Naturforsch.* **20b**, 712 (1965). Die 57. *Mittel.* (R. Mayer und H. Damme, *Z. Chem.* **5**, 150 (1965)) und 58. *Mittel.* (H. Hartmann und R. Mayer, *Z. Chem.* **5**, 152 (1965)) sind nicht als solche gekennzeichnet.

graphischen Halbstufenpotentiale unter einander gleichen Bedingungen ermittelt. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse. Die Synthesen der einzelnen, z. T. noch unbekanntem Verbindungen sind im Versuchsteil abgehandelt.

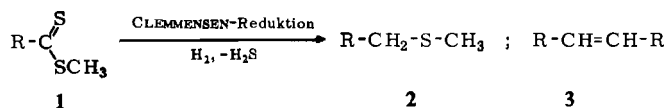
Veröffentlichungen über die Reduktion von Thiocarbonylverbindungen beziehen sich hauptsächlich auf Thioamide⁴⁾ und aromatische Thioketone⁵⁾. Über die Hydrogenolyse von Dithiophenyllessigsäure-methylester mit Raney-Nickel zu Äthylbenzol vgl. l. c.⁶⁾

Für die Clemmensen-Reduktion kamen bislang vor allem Aldehyde und Ketone in Betracht, während Säuren und Ester wegen der geringen Carbonylaktivität unter diesen Bedingungen als nicht reduzierbar galten. Lediglich Phthalsäureanhydrid und *N*-substituierte Phthalimide konnten reduziert werden⁷⁾. Die unseres Wissens bisher einzige in der Literatur bekannte Clemmensen-Reduktion einer Thiocarbonylgruppe ist die Überführung der Phenylthiobrenztraubensäure in Hydrozimtsäure⁸⁾.


An polarographischen Arbeiten seien Untersuchungen über *p*-substituierte Thiobenzophenone⁹⁾ und über Thiobenzamide¹⁰⁾ genannt.

Reduktion der Mono- und Dithiocarbonsäureester

Erhitzt man die in Tab. I angeführten aliphatischen und aromatischen *Dithiocarbonsäure-methylester* **1** in der im Versuchsteil beschriebenen Weise mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, so entstehen in z. T. überraschend hohen Ausbeuten die entsprechenden Sulfide **2**. Die erforderlichen Reduktionszeiten stehen näherungsweise im Einklang mit den von uns gemessenen und in Tab. I aufgenommenen Halbstufenpotentialen, die auch Aufschluß über die relative Reduzierbarkeit eines Estercarbonyls oder -thiocarbonyls zur CH₂-Gruppe geben. Die Angaben *L*₁ und *L*₂ in den Tabellen beziehen sich auf die im Versuchsteil näher beschriebene Art des Leitelektrolyten.

a: R = CH₃b: R = C₂H₅c: R = CH(CH₃)₂d: R = tert.-C₄H₉e: R = CH₂-CO₂C₂H₅f: R = CH₂-CH₂-SCH₃

g: R = Cyclohexyl

h: R = C₆H₅-CH₂i: R = C₆H₅j: R = (*p*)CH₃-C₆H₄k: R = (*p*)C₂H₅-C₆H₄l: R = (*p*)CH₃O-C₆H₄m: R = (*p*)CH₃S-C₆H₄n: R = (*p*)CH₃Se-C₆H₄o: R = (*p*)F-C₆H₄p: R = (*p*)Cl-C₆H₄q: R = (*p*)Br-C₆H₄r: R = (*p*)J-C₆H₄s: R = (*p*)HO-C₆H₄t: R = (*p*)(CH₃)₂N-C₆H₄u: R = (*p*)CH₃O₂C-C₆H₄v: R = (*p*)F₃C-C₆H₄w: R = (*o*)CH₃-C₆H₄x: R = 2-Methyl-5-isopropyl-C₆H₃y: R = (*m*)CH₃-C₆H₄z: R = 

⁴⁾ Zusammenfassung über präparative Reduktion: *R. N. Hurd* und *G. de la Mater*, *Chem. Reviews* **61**, 45 (1961).

⁵⁾ Zusammenfassung: *E. Reid*, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1960. Vgl. ferner *R. H. Abeles*, *R. F. Hutton* und *F. H. Westheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 712 (1957), und *M. R. V. Sahyun*, *Canad. J. Chem.* **42**, 2925 (1964).

⁶⁾ *J. Baddiley*, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 3693.

⁷⁾ *J. H. Brewster*, *A. M. Fusco*, *L. E. Carosino* und *B. G. Corman*, *J. org. Chemistry* **28**, 498 (1963).

⁸⁾ *G. Gränacher*, *Helv. chim. Acta* **5**, 612 (1922).

⁹⁾ *G. Sartori* und *C. Furlani*, *Ann. Chimica* **44**, 95 (1954); *G. Pfister-Guillouzo* und *J. Bonastre*, *Bull. Soc. chim. France* **1965**, 1993.

¹⁰⁾ *H. Lund*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **25**, 3313 (1960).

Tab. 1. Reduktion der Dithioester

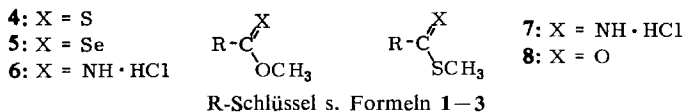
Substanz	Halbstufenpotential in Volt		Clemmensen-Reduktion		Reduk- tions- zeit (Stdn.)
	L_1	L_2	Hauptprodukt	Nebenprodukt	
Dithioessigsäure-methylester (1 a)	-1.40	-1.21			
Dithiopropionsäure- methylester (1 b)	-1.43	-1.24	15% Sulfid 2 b, H ₂ S	Carbonsäure, CH ₃ SH	3
Dithioisobuttersäure- methylester (1 c)	-1.48		32% Sulfid 2 c, H ₂ S	Carbonsäure, CH ₃ SH	3
Dithiopivalinsäure- methylester (1 d)	-1.53		50% Sulfid 2 d, H ₂ S	Carbonsäure, CH ₃ SH	24
Äthoxycarbonyl-dithioessigsäure- methylester (1 e)	-1.22				
β-Methylmercapto-dithiopropion- säure-methylester (1 f)	-1.33				
Cyclohexan-dithiocarbonsäure- methylester (1 g)	-1.32				
Dithiophenyllessigsäure- methylester (1 h)	-1.39	-1.00	54% Sulfid 2 h, H ₂ S	Carbonsäure, CH ₃ SH	1
Diäthyl-trithiocarbonat	-1.30		31% Sulfid, H ₂ S	C ₂ H ₅ SH	10
Diphenyl-trithiocarbonat	-0.99				
Dithiobenzoessäure- methylester (1 i)	-1.11	-0.91	58% Sulfid 2 i, H ₂ S	20% Stilben, CH ₃ SH, Spuren Benzoe- säure, Benzyl- mercaptan, Toluol	0.5
<i>p</i> -Methyl-dithiobenzoessäure- methylester (1 j)	-1.15	-0.97	39% Sulfid 2 i, H ₂ S	<i>p,p'</i> -Dimethyl-stilben, CH ₃ SH, Toluyl- säure, <i>p</i> -Methyl- benzylmercaptan, <i>p</i> -Xylol	0.5
<i>p</i> -Äthyl-dithiobenzoessäure- methylester (1 k)	-1.15	-0.97			
<i>p</i> -Methoxy-dithiobenzoessäure- methylester (1 l)	-1.16	-0.99	33% Sulfid 2 l, H ₂ S	<i>p,p'</i> -Dimethoxy- stilben, CH ₃ SH, Anissäure	3
<i>p</i> -Methylmercapto-dithiobenzoee- säure-methylester (1 m)	-1.12				
<i>p</i> -Methylseleno-dithiobenzoee- säure-methylester (1 n)	-1.11				
<i>p</i> -Fluor-dithiobenzoessäure- methylester (1 o)	-1.12		38% Sulfid 2 o, H ₂ S	<i>p,p'</i> -Difluor-stilben, CH ₃ SH	1
<i>p</i> -Chlor-dithiobenzoessäure- methylester (1 p)	-1.07	-0.84	46% Sulfid 2 p, H ₂ S	30% <i>p,p'</i> -Dichlor- stilben, CH ₃ SH	0.5
<i>p</i> -Brom-dithiobenzoessäure- methylester (1 q)	-1.05	-0.82			
<i>p</i> -Jod-dithiobenzoessäure- methylester (1 r)	-1.09				
<i>p</i> -Hydroxy-dithiobenzoessäure- methylester (1 s)	-1.18				
<i>p</i> -Dimethylamino-dithiobenzoee- säure-methylester (1 t)	-1.16				
<i>p</i> -Methoxycarbonyl-dithiobenzoee- säure-methylester (1 u)	-1.00				
<i>p</i> -Trifluormethyl-dithiobenzoee- säure-methylester (1 v)	-1.01				
<i>o</i> -Methyl-dithiobenzoessäure- methylester (1 w)	-1.30		56% Sulfid 2 w, H ₂ S	kein <i>o,o'</i> -Dimethyl- stilben nachweisbar	3.5
2-Methyl-5-isopropyl-dithio- benzoessäure-methylester (1 x)	-1.30				
<i>m</i> -Methyl-dithiobenzoessäure- methylester (1 y)	-1.12				
Dithiobenzoessäure-äthylester (1 i, Äthyl statt CH ₃)	-1.11				
Dithiobenzoessäure-isopropylester (1 i, Isopropyl statt CH ₃)	-1.12				
Dithiobenzoessäure-tert.- butylester (1 i, tert.-Butyl statt CH ₃)	-1.11				
Dithio-α-naphthoesäure- methylester (1 i, α-Naphthyl statt C ₆ H ₅)	-1.20		40% Sulfid, H ₂ S	10% Naphthostilben, CH ₃ SH	1
Thiophen-dithiocarbonsäure-(2)- methylester (1 z)	-1.05				

Während der Reduktion entweicht Schwefelwasserstoff. Als Nebenprodukt war in allen Fällen das aus der parallel ablaufenden Hydrolyse der Ester resultierende Mercaptan gaschromatographisch nachweisbar. Ferner bilden sich bei der Reduktion der aromatischen Vertreter die entsprechenden Stilbene **3** bis zu 20% des Gesamtumsatzes sowie die jeweiligen Benzylmercaptane und Toluole in Spuren. Wegen der relativ schweren Reduzierbarkeit der aliphatischen Typen sind längere Reaktionszeiten erforderlich, wodurch sich die Sulfidausbeuten infolge der parallel verlaufenden Verseifung zu den Carbonsäuren und Methylmercaptan verringern. Lediglich der Dithiopiivalinsäure-methylester (**1d**) gibt Neopentyl-methylsulfid (**2d**) in 50-proz. Ausbeute.

Auch die Thiocarbonylgruppe des in Tab. 1 mit aufgenommenen *Trithiokohlensäure-diäthylesters* ist glatt zur Methylengruppe reduzierbar (vgl. I. c.¹¹⁾).

Thionester des Typs **4** werden unter den Bedingungen der Clemmensen-Reduktion vorrangig unter H₂S-Abspaltung zu Sauerstoffestern hydrolysiert, wie das Beispiel des Thiobenzoessäure-*O*-methylesters (**4i**) in Tab. 2 demonstriert. Methylbenzyläther, das eigentliche Reduktionsprodukt, bildet sich nur untergeordnet. Die polarographische Reduzierbarkeit der aromatischen **4** liegt etwa im Bereich aliphatischer Dithioester. Grundsätzlich sind *Selenocarbonyle* des Typs **5** etwas leichter reduzierbar als die entsprechenden Thiocarbonyle. Da sie sich aber noch rascher zersetzen als diese, ist in Tab. 2 nur das verlässliche Halbstufenpotential des Selenobenzoessäure-*O*-methylesters (**5i**) aufgenommen.

Die Hydrochloride der *Imidsäureester* **6** bzw. *Thioimidsäureester* **7** werden unter Clemmensen-Bedingungen sofort zu den Estern bzw. Thiolestern hydrolysiert. Ihre Halbstufenpotentiale sind jedoch positiver als die der analogen Thiocarbonylverbindungen.

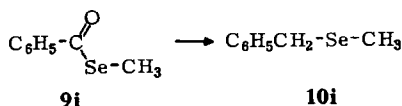


Aus Tab. 2 ist ferner ersichtlich, daß einige *Monothiocarbonsäure-S-methylester* **8** unter den angewandten Bedingungen nicht reduzierbar sind. So werden Thiopropionsäure-*S*-methylester (**8b**) und Thiophenyllessigsäure-*S*-methylester (**8h**) bei pH 7.23 bis zu einem Halbstufenpotential von –2 V nicht angegriffen und unter Clemmensen-Bedingungen total verseift. Dies ist mit früheren Beobachtungen unseres Arbeitskreises in Einklang, wonach 1.3-Dithiolan-on-(2) und Thiopropionsäure-*S*-butylester der Clemmensen-Reduktion widerstehen¹¹⁾.

Dagegen werden die *S*-Methylester der Monothiobenzoessäure (**8i**) und der *p*-Chlorthiobenzoessäure (**8p**) mit Ausbeuten um etwa 50% zum Sulfid reduziert (Tab. 2), nicht aber der *p*-Methoxy-thiobenzoessäure-*S*-methylester (**8l**).

Die Umwandlung des Estercarbonyls in die Methylengruppe wird in der obigen Reihe auch dann möglich, wenn dem Carbonyl Selen benachbart ist (Typ **9**). In der Tab. 2 ist die Überführung von **9i** in den Selenoäther **10i** aufgenommen.

¹¹⁾ K. Schäfer, Dissertat., Technische Univ. Dresden 1964.



Tab. 2. Reduktion einiger Thion-, Selenon-, Thiol-, Selenol-, Thioimidsäure- und Imidsäure-ester

Substanz	Halbstufenpotential in Volt		Clemmensen-Reduktion		Reduk- tions- zeit (Stdn.)
	L ₁	L ₂	Hauptprodukt	Nebenprodukt	
Thioessigsäure- <i>O</i> -methyl- ester (4 a)	-1.57	-1.68			
Thiophenyllessigsäure- <i>O</i> -methyl- ester (4 h)	-1.56	-1.56			
Thiobenzoessäure- <i>O</i> -methyl- ester (4 i)	-1.56	-1.22	80% Benzoesäure, Methanol, H ₂ S	Aus 20 g Ester 1 g Öl, bestehend aus 25% Methyl- benzyläther und 75% Benzoesäure- methylester	4.5
<i>p</i> -Methyl-thiobenzoessäure- <i>O</i> - methylester (4 j)		-1.28			
<i>p</i> -Äthyl-thiobenzoessäure- <i>O</i> - methylester (4 k)		-1.27			
<i>p</i> -Methoxy-thiobenzoessäure- <i>O</i> - methylester (4 l)		-1.30			
<i>p</i> -Chlor-thiobenzoessäure- <i>O</i> - methylester (4 p)		-1.15			
Selenobenzoessäure- <i>O</i> - methylester (5 i)	-1.37				
Thioessigsäure- <i>S</i> -methylester (8 a)	Bis -2.0 V keine Stufe	-2.13**)			
Thiopropionsäure- <i>S</i> - methylester (8 b)	Bis -2.0 V keine Stufe	-2.13**)	Totalverseifung		
Chlorthioessigsäure- <i>S</i> - methylester	-1.30**)	-2.13**)			
Dichlorthioessigsäure- <i>S</i> - methylester	-0.78; -1.31**)	-2.12**)			
Trichlorthioessigsäure- <i>S</i> - methylester	-0.14; -0.79; -1.31**)	-2.12**)			
Äthoxycarbonyl-thioessigsäure- <i>S</i> - methylester (8 e)	Bis -2.0 V keine Stufe	-1.84**)			
Thiophenyllessigsäure- <i>S</i> - methylester (8 h)	Bis -2.0 V keine Stufe	-1.96**)	Totalverseifung		
Thiobenzoessäure- <i>S</i> - methylester (8 i)	-1.65	-1.49	50% Sulfid 2 i	Viel Carbonsäure, CH ₃ SH	10
<i>p</i> -Methyl-thiobenzoessäure- <i>S</i> - methylester (8 j)		-1.53			
<i>p</i> -Methoxy-thiobenzoessäure- <i>S</i> - methylester (8 l)	Bis -2.0 V keine Stufe	-1.58	Totalverseifung		
<i>p</i> -Chlor-thiobenzoessäure- <i>S</i> - methylester (8 p)	-1.65	-1.39	50% Sulfid 2 p	Viel Carbonsäure, CH ₃ SH	10
Selenobenzoessäure- <i>Se</i> - methylester (9 i)	-1.60	-1.43	25% Selenid 10 i	Viel Benzoesäure, CH ₃ SeH	6
Thioacetimidsäure-methylester- hydrochlorid (7 a)	-1.32				
Äthoxycarbonyl-thioacetimidsäure- methylester-hydrochlorid (7 e)	-1.11				
Thiobenzimidsäure-methylester- hydrochlorid (7 i)	-1.08				
Benzimidsäure-methylester- hydrochlorid (6 i)	-1.44				

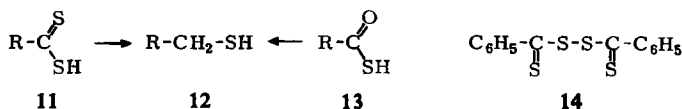
*) Vermutlich Wasserstoffabscheidung.

**) Enthalgienierungsstufen.

Als Nebenreaktion bei der Clemmensen-Reduktion aromatischer Vertreter des Typs **8** und **9** trat jeweils Hydrolyse zur entsprechenden Benzoesäure und CH_3SH bzw. CH_3SeH ein, während Stilbene, Toluole und Benzylmercaptane nicht nachweisbar waren.

Reduktion der Dithiocarbonsäuren und Monothiocarbonsäuren

Über die Reduktion der *Dithiocarbonsäuren* **11** im sauren Gebiet ist bisher nichts bekannt. Wir fanden, daß Dithiobenzoessäure (**11i**) trotz großer Neigung zur Verharzung schon nach 10 Min. unter Clemmensen-Bedingungen in 25-proz. Ausb. zu Benzylmercaptan (**12i**) reduziert wird, wobei Spuren von Toluol und größere Mengen Stilben neben Benzoesäure und Harzen entstehen.



R-Schlüssel s. Formeln 1–3

In Tab. 3 sind darüber hinaus die Halbstufenpotentiale der *p*-Methoxy-dithiobenzoessäure (**11i**) und Dithiophenyllessigsäure (**11h**) sowie des *Bis-thiobenzoyl-disulfides* (**14**) angeführt. Die Polarogramme von **11i** und **14** sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Die Stufe bei -0.56 V entspricht der Reduktion der Disulfidbrücke, während beim Potential von -1.13 V die Thiocarbonylgruppe reduziert wird. Die Reduktion der dissoziierten Säure erfolgt bei -1.46 bis -1.49 V¹²⁾.

Tab. 3. Reduktion der Dithiosäuren und Thioacyldisulfide

Substanz	Halbstufenpotential in Volt L_1	Clemmensen-Reduktion		Reduk- tions- zeit (Stdn.)
		Hauptprodukt	Nebenprodukt	
Dithiophenyllessigsäure (11h)	-0.65; -1.13; -1.47			
Dithiobenzoessäure (11i)	-0.56; -1.12; -1.46	20% Benzylmercaptan, H_2S	10% Stilben, Benzoesäure, Spuren Toluol, viel Harz	0.16
<i>p</i> -Methoxy-dithiobenzoessäure (11i)	-0.49; -1.33; -1.67			
Bis-thiobenzoyl-disulfid (14)	-0.56; -1.13; -1.49			

Anmerkung:

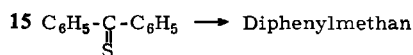
1. Stufe: Disulfidbindung, die sich im Leitelektrolyten bildet.
2. Stufe: Reduktion der C=S-Gruppe.
3. Stufe: Reduktion der dissoziierten Säure.

Auch Monothiobenzoessäure (**13i**) geht bei der Clemmensen-Reduktion in 25-proz. Ausb. in Benzylmercaptan über, doch ist eine längere Reduktionszeit erforderlich. Daneben fallen Stilben, Benzoesäure und Spuren Toluol an. *Thioessigsäure* (**13a**) wird nicht reduziert, da sie unter diesen Bedingungen rasch zur stabilen Essigsäure hydrolysiert.

¹²⁾ D. Kunz, Diplomarb., Technische Univ. Dresden 1964.

Reduktion von Thiobenzophenon

Dem wenig negativen Halbstufenpotential des *Thiobenzophenons* (**15**) (Bedingung L_1 : -0.95 V) entspricht die äußerst leichte präparative Reduzierbarkeit (Tab. 4).



Die Ausbeute an Diphenylmethan ist mit 35% höher als bei der Clemmensen-Reduktion des Benzophenons. Die Thiocarbonylgruppe der Thioketone ist ebenso wie die der Thioester hydrolyseempfindlich und autoxydabel, wobei die jeweilige Carbonylverbindung entsteht. Bei obiger Reaktion des Thiobenzophenons wurde unter strengem Luftabschluß gearbeitet. Es konnte kein Benzophenon im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, so daß die Geschwindigkeit der Clemmensen-Reduktion größer als die der Hydrolyse sein dürfte. Offensichtlich wegen der kurzen Reaktionsdauer war nur Benzpinakolin, aber kein Tetraphenyläthylen entstanden. Letzteres ist bei der Clemmensen-Reduktion des Benzophenons stets als Umlagerungsprodukt nachzuweisen.

Tab. 4. Reduktion einiger Thioketone, Thioamide, Selenoamide und Senföle

Substanz	Halbstufenpotential in Volt		Clemmensen-Reduktion		Reduk- tions- zeit (Std.)
	L_1	L_2	Hauptprodukt	Nebenprodukt	
Thiobenzophenon (15)	-0.95		35% Diphenylmethan, 45% Benzpinakolin, H_2S		1
Michlers Thioketon	-1.17				
Thiobenzamid (16)	-1.59	-1.32	26% Benzylamin, H_2S , NH_3	6% Stilben, Spuren Benzylmercaptan, Toluol, Benzoesäure	10
Thiobenzanilid (16)	-1.52	-1.20	5% Benzylanilin, 30% Anilin, H_2S	Viel Stilben, wenig Benzylmercaptan, Spuren Toluol, Benzoesäure	10
Thiobenzmorpholid (16)	(-0.61);	-1.67	20% Benzylmorpholin, H_2S	Stilben, Spuren Benzylmercaptan, Toluol, Benzoesäure Morpholin	24
Thioformanilid (16)	-0.67		Harz, 4% Methyl-anilin, 16% Anilin, H_2S		10
Selenobenzamid (18)	-1.53	-1.09			
Phenylsenföl (19)	-1.30		27% <i>N</i> -Methylanilin, gelbes Harz, H_2S	6% Anilin	12

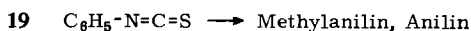
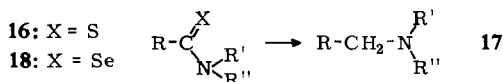
Reduktion der Thioamide 16 und Selenoamide 18

Bereits 1868 erhielt *v. Hofmann*¹³⁾ bei der Behandlung von Thiobenzamid mit Zink und Salzsäure Benzylamin. Seitdem sind zahlreiche Reduktionsmöglichkeiten für Thioamide bekannt geworden. Wie aus Tab. 4 hervorgeht, sind auch Thiobenzanilid, Thiobenzmorpholid und Thioformanilid nach Clemmensen zu den jeweiligen Aminen **17** zu reduzieren, doch läuft die Hydrolyse vorrangig ab.

¹³⁾ *A. W. v. Hofmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **1**, 102 (1868).

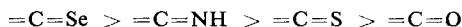
Auch Selenoamide des Typs **18** werden reduziert. In Tab. 4 sind Halbstufenpotentiale des Selenobenzamides aufgeführt, woraus auf eine leichtere Reduzierbarkeit gegenüber Thiobenzamid zu schließen ist. Dies würde mit Beobachtungen beim Selenobenzoesäure-*O*-methylester und Thiobenzoesäure-*O*-methylester übereinstimmen, doch ist der Elektrodenvorgang bei den Selenoamiden noch unsicher.

Isothiocyanate werden ebenfalls unter Clemmensen-Bedingungen reduziert. Das in Tab. 4 aufgenommene *Phenylsenföhl* (**19**) liefert neben schwefelfreien Polymerprodukten und H₂S etwa 6% Anilin und 27% *N*-Methyl-anilin.



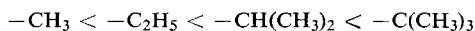
Diskussion der Ergebnisse und Mechanismus

Sowohl bei der Clemmensen-Reduktion als auch bei der polarographischen Methode nimmt, wie aus den Tabellen hervorgeht, in jedem Falle die Reduzierbarkeit in der Reihe



ab (vgl. I. c. 9, 10), wobei Arylverbindungen besser reduzierbar sind als aliphatische Typen. Man kann daher aus dem Halbstufenpotential näherungsweise, aber für praktische Belange völlig ausreichend, auf die Reduzierbarkeit unter Clemmensen-Bedingungen schließen. Als Arbeitsregel kann gelten, daß die oben erwähnten Verbindungen dann nach Clemmensen zur CH₂-Gruppe reduzierbar sind, wenn deren Halbstufenpotentiale unter Bedingung L₁ positiver als -1.65 V (SCE) sind. Voraussetzung für einen präparativen Erfolg ist allerdings, daß die zu reduzierenden Substanzen nicht extrem rasch hydrolysiert werden, da die entstehenden Ester oder Carbonsäuren der Elektronenaufnahme widerstehen.

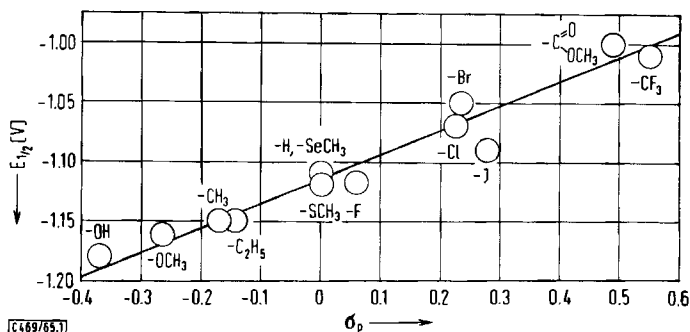
Die polarographische Reduzierbarkeit aliphatischer Dithioester verringert sich in dem Maße, wie die elektronenschiebende induktive Wirkung des Restes R in R-C $\begin{array}{l} S \\ \diagup \\ \diagdown \\ S-CH_3 \end{array}$ in der Reihe



zunimmt.

Die polarographischen Halbstufenpotentiale *p*-substituierter Dithiobenzoesäuremethylester (**1**) sind mit den Hammettschen σ_p -Konstanten¹⁴⁾ korrelierbar (Abbild. 1). Der Anstieg der Geraden ist positiv (Bedingung L₁: $\rho = +0.20$ V). Auch bei den *p*-substituierten Benzophenonen und Thiobenzophenonen wurde gefunden, daß *p*-ständige elektronendrückende Substituenten die Reduktion des Carbonyls bzw. Thiocarbonyls erschweren, elektronenziehende Gruppierungen dieselbe erleichtern⁹⁾.

¹⁴⁾ Es wurden die Werte von *D. H. McDaniel* und *H. D. Brown*, *J. org. Chemistry* **23**, 420 (1958), sowie die von *W. A. Palm*, *Fortschr. Chem.* **30**, 1069 (1961), verwendet.



Abbild. 1. Substituenteneinfluß auf das Halbstufenpotential bei Dithiobenzoesäure-methylester-Derivaten

Der Übergang von den Methylestern zu den Äthyl-, Isopropyl- und tert.-Butylestern hat keine wesentliche Änderung der Halbstufenpotentiale zur Folge (Tab. 1).

Aus den Tabellen ist weiterhin als wichtige präparative Folgerung abzuleiten, daß

in Acylsystemen $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{X} \\ \diagup \\ \text{Y} \end{array} \text{CH}_3$ die Reduzierbarkeit bei konstantem R und X in der Reihe



grundsätzlich abnimmt.

Mischt man eine Carbonylverbindung mit Phenylacetylen, tritt eine H-Brückenbindung auf, deren Stärke ein Maß für die Elektronendonatorwirkung des Carbonyl-Sauerstoffs ist¹⁵⁾. Für eine große Anzahl unterschiedlicher Verbindungsklassen wurde eine lineare Beziehung zwischen solcher Tendenz zur Brückenbindung und den pK_a -Werten gefunden¹⁶⁾.

Um den Einfluß der Protonenacceptorwirkung von Carbonyl-Sauerstoff bzw. Thiocarbonyl-Schwefel auf die Reduzierbarkeiten der hier behandelten Verbindungen festzustellen, wurde die in der Literatur¹⁵⁾ beschriebene spektroskopische Methode auf unsere Thiobenzoesäureester übertragen¹⁷⁾.

Hierbei zeigte es sich, daß der Schwefel der Thiocarbonylverbindungen eine schwächere Tendenz zur H-Brückenbindung mit Phenylacetylen hat als der Sauerstoff der entsprechenden Carbonylester. Substituenten in *p*-Stellung beeinflussen diese Tendenz und die Reduzierbarkeit in einander entgegengesetzter Richtung.

Baker und Harris¹⁵⁾ beobachteten eine gegenüber den Estern verringerte Basizität der Thiolester. Über die Verhältnisse bei Selenolestern vgl. I. c.¹⁸⁾

15) D. Cook, J. Amer. chem. Soc. **80**, 49 (1958); A. W. Baker und G. H. Harris, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1923 (1960).

16) E. M. Arnett in: Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. I, S. 256, John Wiley and Sons, New York 1963.

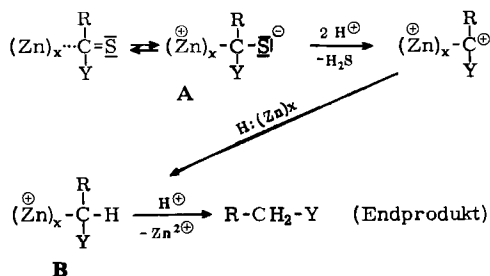
17) R. Mayer und R. Gluch, in Vorbereitung.

18) J. Gosselck, Angew. Chem. **75**, 831 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 660 (1963).

Kinetische Vergleiche zwischen Estern und Thioestern haben gezeigt, daß Reaktionen, die am Carbonyl-Kohlenstoff beginnen (Aminolysen), bei letzteren rascher verlaufen, wogegen solche Reaktionen, die offenbar durch eine Protonierung eingeleitet werden (saure Hydrolysen) in der Esterreihe bevorzugt sind¹⁹⁾. Man hat hieraus auf sehr geringe Beteiligung der Resonanzform bei den Thioestern geschlossen. Auch an einer Reihe anderer Erscheinungen bestätigte sich die geringe Mesomeriefähigkeit des bivalenten Schwefels hinsichtlich einer Elektronenabgabe²⁰⁾.

Aus den angeführten Tatsachen kann abgeleitet werden, daß die erleichterte Reduktion von Thioestern nicht auf einer besseren Protonierung zu Beginn der Reaktion beruht. Dieser Schluß stimmt mit der von *Nakabayashi*²¹⁾ aus kinetischen Untersuchungen abgeleiteten Annahme überein, wonach am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Clemmensen-Reduktion des *p*-Hydroxy-acetophenons kein Proton beteiligt ist, sondern die Protonierung erst nach der Anlagerung des Metalls an den Carbonyl-Kohlenstoff erfolgt.

Nach den derzeitigen Vorstellungen²¹⁾ „drückt“ das reduzierende Metall vonseiten des Carbonyl-Kohlenstoffs Elektronen in die Carbonylgruppe. In der folgenden Formelreihe sei das für eine Thiocarbonylverbindung vereinfacht dargestellt, wobei insbesondere der besseren Übersicht wegen die positive Formalladung am Metall nicht durch ein Chlorid-Ion abgesättigt ist.



Die Clemmensen-Reduktion erfolgt im stark sauren Gebiet. Es kommt zur Protonierung des etwa durch A angedeuteten Zwischenkomplexes, wobei die durch den starken Elektronendruck des Metalls gelockerte SH-Gruppe nach weiterer Protonierung als H₂S abgespalten wird. Das an der Metalloberfläche vorhandene „Oberflächenhydrid“ liefert nunmehr einen „Hydridwasserstoff“. Aus dem formalen Zwischenprodukt B löst sich schließlich unter Protonierung der organische Rest vom

¹⁹⁾ *I. R. Schaefgen*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1308 (1948); *P. N. Rylander* und *D. S. Tarbell*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3021 (1950); *D. S. Tarbell* und *D. P. Harnish*, Chem. Reviews **49**, 50 (1951); *P. J. Hawkins*, *D. S. Tarbell* und *P. Nobel*, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4462 (1953); *H. G. Mautner*, *S. H. Chu* und *H. H. Günther*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3458 (1963).

²⁰⁾ Vgl. *W. A. Pryor*, Mechanisms of Sulfur reactions, McGraw-Hill Book Company Inc., New York 1962; ferner *C. C. Price* und *S. Oae*, Sulfur Bonding, The Ronald Press Co., New York 1960.

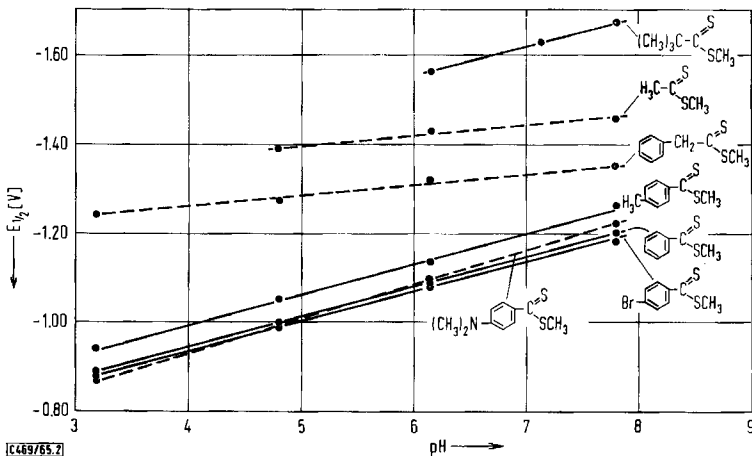
²¹⁾ *J. H. Brewster*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6361 (1954); **76**, 6364 (1954); *J. H. Brewster*, *J. Patterson* und *D. A. Fidler*, ebenda **76**, 6368 (1954); *D. Staschewski*, Angew. Chem. **71**, 726 (1959); *T. Nakabayashi*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3900, 3906, 3909 (1960).

Metall unter Bildung des Endproduktes. Die Wasserstoffüberspannung an der Oberfläche des amalgamierten Zinks begünstigt die Clemmensen-Reduktion, indem sie potentiell „Oberflächenhydrid“ anreichert. Es sei aber betont, daß die oben angeführten Verbindungstypen prinzipiell auch mit nichtamalgamiertem Zink reduzierbar sind, doch werden die Reduktionszeiten länger, und der Anteil an Nebenprodukten steigt.

Nebenprodukte sind auch für die normale Clemmensen-Reduktion mit amalgamiertem Zink charakteristisch. In unserem Falle ist vor allem die Hydrolyse zu beachten, bei einigen aromatischen Typen auch das Auftreten der Stilbene. Über deren Bildungsmechanismus sind bisher nur Vermutungen zu äußern. In keinem Falle konnten wir bei der Clemmensen-Reduktion aromatischer Dithioester bzw. Dithiosäuren Benzaldehyd, Benzylalkohole oder polymere Thiobenzaldehyde nachweisen, obwohl wir danach mit verlässlichen Methoden gesucht haben. Andererseits ergab amorpher Polythiobenzaldehyd in parallelen Versuchen unter Clemmensen-Bedingungen glatt Stilben neben wenig Benzylmercaptan und Toluol. Thioaldehyde als Zwischenläufer der Stilbenbildung sind daher nicht völlig auszuschließen. Die gleichen Nebenprodukte traten aber auch bei der Reduktion aromatischer Monothiocarbonsäuren und solcher Verbindungen auf, die letztere durch Hydrolyse leicht bilden (Dithiocarbonsäuren, Dithioester, Thioamide, nicht aber Thion- und Thiolester), so daß man auch die Monothiobenzoensäuren für die Nebenprodukte verantwortlich machen kann.

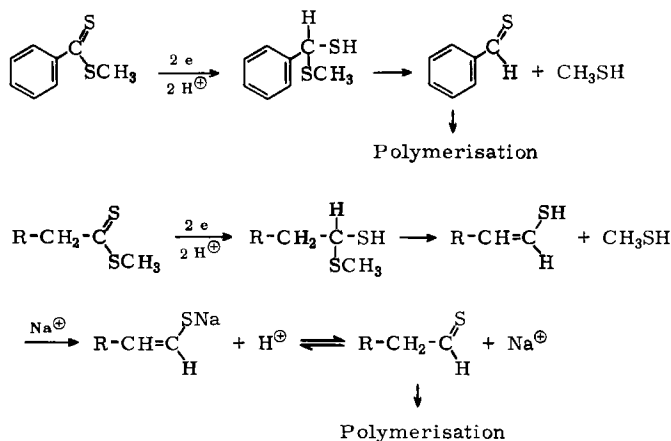
Bei der präparativen polarographischen Reduktion aromatischer Dithiocarbonsäure-methylester ermittelten wir einen Übergang von 2 Elektronen, wobei als Reduktionsprodukte polymere Thioaldehyde und Methylmercaptan entstanden.

Nach der Gleichung von Heyrovský ergibt sich für den Verbrauch von 2 Elektronen und 2 Protonen eine Änderung des Halbstufenpotentials von -59 mV/pH . Die Abbild. 2 zeigt die von uns bei Verwendung des Britton-Robinson-Puffers gefundenen pH-Abhängigkeiten in der Reihe der Dithioester. Die aromatischen Vertreter weisen



Abbild. 2. pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Dithiocarbonsäure-methylestern in Britton-Robinson-Puffer

eine solche von -68 mV/pH auf, während Dithioessigsäure-methylester und Dithiophenyllessigsäure-methylester nur eine Änderung von -24 mV/pH haben. Die pH-Abhängigkeit dieser Ester zeigt daher nur einen Protonenverbrauch von 1 an. Wenn man voraussetzt, daß der zweite Reaktionsschritt (vgl. Formelschema) sehr schnell verläuft und der entstandene Aldehyd unter den herrschenden Bedingungen (L_1) enolisiert und das Na-Salz bildet, wobei das Proton wieder frei wird, so kann durch diese Salzbildung der Protonenverbrauch von 1 nur vorgetäuscht sein. Erst nach dem Ansäuern bildet sich der Thioaldehyd zurück und trimerisiert sofort. Daß der Enolisierung bei Anwesenheit von Alkali-Ionen offensichtlich eine Bedeutung zukommt, geht aus der pH-Abhängigkeit des Dithiopicvalinsäure-methylesters (**1d**) hervor, da dieser dasselbe Verhalten wie die aromatischen Typen zeigt. Ferner hatten im Glykoll-HCl-Puffer alle Dithiosäureester im Bereich von pH 2 bis pH 4 die gleiche pH-Abhängigkeit. In diesem Medium kann sich das Enolat aus Mangel an Alkali-Ionen nicht bilden.



Für die anderen Verbindungsklassen setzten wir einen Elektronenverbrauch von 2 voraus, da sie gemäß der Gleichung von Ilkovič bei gleicher Konzentration ungefähr die gleichen Stufenhöhen ergaben.

Bei dem Strom dieser Stufen handelt es sich um einen Diffusionsstrom, der mit steigender Temperatur zunimmt. Dies dürfte hauptsächlich auf die Abnahme der Viskosität der Lösung zurückzuführen sein.

Ferner beobachteten wir eine Änderung des Halbstufenpotentials mit der Konzentration, die bei den Dithiosäureestern am größten war. Diese Konzentrationsabhängigkeit weist auf die Irreversibilität der Stufen hin. Das würde auch mit dem im Formelschema angedeuteten Mechanismus übereinstimmen, da dort im Verlaufe der Reaktion ein Proton an den Kohlenstoff gebunden wird. Eine CH-Bindung ist aber unter den angewandten Bedingungen nicht aufspaltbar.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind mit dem Mikroheiztisch „Boëtius“ bestimmt und korrigiert. Die Analysen wurden unter Leitung von Herrn Dipl.-Chem. *Vetter* von der Analytischen Abteilung unseres Institutes angefertigt. Schon in der Literatur beschriebene Substanzen sind durch Angabe der Literaturstelle gekennzeichnet.

I. Darstellung der benötigten Substanzen

Dithioester 1

a) *Durch Alkylierung der Dithiocarbonsäuren 11*

In Anlehnung an die Literatur²²⁾ wurden aus jeweils äquivalenten Mengen *Arylbromid* (etwa 1.5 Mol) und *Magnesium* in absol. Äther die Grignard-Verbindungen und aus diesen nach Zugabe der äquivalenten Menge CS_2 bei -10° , 12stdg. Stehenlassen, erneutem Kühlen und Zersetzen mit H_2O/HCl die *aromatischen Dithiocarbonsäuren 11* in 40–70-proz. Ausb. (nach einmaliger Reinigung über das Na-Salz) erhalten. Zur Darstellung der Methylester alkylierte man die Na-Salze in neutraler wäbr. 1 m Lösung mit äquivalenten Mengen *Dimethylsulfat* unter Rühren zunächst bei Raumtemperatur und anschließend noch 30 Min. unter Rückfluß. Gereinigt wurden die Ester **1** durch Destillation bzw. Umkristallisation. Die Ausbeuten an reinen Dithioestern **1** beziehen sich auf eingesetzte Dithiosäure **11** und wurden, wenn nicht anders angegeben, nach zweimaliger Fraktionierung bestimmt.

Cyclohexan-dithiocarbonsäure-methylester (1g): Die Methylierung von 82 g *Cyclohexan-dithiocarbonsäure (11g)* führte zu 21 g *Ester 1g* (23%). Sdp._{2,8} 87–88° (Lit.²³⁾: Sdp.₃ 90°).

Dithiobenzoesäure-methylester (1i): Aus 106 g *Dithiobenzoesäure (11i)* in einer Ausb. von 50 g (43%). Sdp.₁₂ 142° (Lit.²²⁾: Sdp.₁₂ 141–142°).

Dithiobenzoesäure-äthylester (1i, Äthyl statt Methyl): Aus 100 g *Dithiobenzoesäure (11i)* in einer Ausb. von 60 g (50%). Sdp.₂ 117° (Lit.²⁴⁾: Sdp.₁₅ 155–160°).

Dithiobenzoesäure-isopropylester (1i, Isopropyl statt Methyl): Zu 51 g **11i**, gelöst in 19 g KOH/150 ccm Methanol, wurden in der Kälte 41 g *Isopropylbromid* getropft und das Gemisch unter Rühren 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen filtrierte man vom ausgeschiedenen KBr ab und destillierte. Rotes Öl vom Sdp._{0,2} 90°. Ausb. 13.5 g (21%).

$C_{10}H_{12}S_2$ (196.3) Ber. C 61.17 H 6.16 S 32.66 Gef. C 61.25 H 6.30 S 33.15

Dithiobenzoesäure-tert.-butylester (1i, tert.-Butyl statt Methyl): Wie vorstehend aus 51 g **11i** und 31 g *tert.-Butylchlorid*. Violette Öl vom Sdp._{0,5} 105°. Ausb. 12 g (17%).

$C_{11}H_{14}S_2$ (210.4) Ber. C 62.46 H 6.68 S 30.34 Gef. C 61.15 H 6.57 S 30.53

Dithio- α -naphthoesäure-methylester (1i, α -Naphthyl statt C_6H_5): 183 g *Dithio- α -naphthoesäure* ergaben 114 g *Ester* (58%). Schmp. 54° (Lit.²²⁾: Schmp. 54°).

p-Methyl-dithiobenzoesäure-methylester (1j): Aus 107 g *p-Methyl-dithiobenzoesäure (11j)*. Ausb. 48 g (41%). Sdp._{2,5} 126–127° (Lit.²⁵⁾: Sdp.₃ 130°).

p-Äthyl-dithiobenzoesäure-methylester (1k): Aus 39 g *p-Äthyl-dithiobenzoesäure (11k)* entstanden 25 g *Ester 1k* (59%). Rotes Öl vom Sdp._{1,4} 141°.

$C_{10}H_{12}S_2$ (196.3) Ber. C 61.17 H 6.16 S 32.66 Gef. C 61.41 H 6.30 S 32.32

²²⁾ *J. Houben* und *H. Pohl*, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3224 (1906); *J. Houben* und *K. M. L. Schultze*, ebenda 43, 2482 (1910); 44, 3226 (1911).

²³⁾ *R. W. Bost* und *W. W. Williams*, J. Amer. chem. Soc. 52, 4991 (1930).

²⁴⁾ *H. Gilman*, *J. Robinson* und *N. J. Beaver*, J. Amer. chem. Soc. 48, 2718 (1926).

²⁵⁾ *R. W. Bost* und *W. J. Mattox*, J. Amer. chem. Soc. 52, 332 (1930).

p-Methoxy-dithiobenzoessäure-methylester (**1l**): 120 g *p*-Methoxy-dithiobenzoessäure (**11l**) ergaben 34 g Ester **1l** (26%). Sdp._{0,8} 148°; Schmp. 30.5–31° (Lit.²⁶); Schmp. 31°.

p-Methylmercapto-dithiobenzoessäure-methylester (**1m**): 75 g *p*-Methylmercapto-dithiobenzoessäure (**11m**) ergaben 19 g Ester **1m** (24%). Ziegelrote Blättchen vom Schmp. 79.5° (Äthanol).

C₉H₁₀S₃ (214.4) Ber. C 50.29 H 4.70 S 44.87 Gef. C 50.28 H 4.67 S 44.80

p-Methylseleno-dithiobenzoessäure-methylester (**1n**): Aus 25 g *p*-Bromseleno-anisol (Schmp. 88°, Sdp.₂ 108–110°) entstanden 11 g *p*-Methylseleno-dithiobenzoessäure (**11n**). Daraus wurden 5.8 g Dithioester **1n** (50%) dargestellt. Braunrotes Öl. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an neutralem Al₂O₃ mit CHCl₃ als Laufmittel.

C₉H₁₀S₂Se (261.3) Ber. C 41.37 H 3.87 Gef. C 42.25 H 4.07

p-Fluor-dithiobenzoessäure-methylester (**1o**): 100 g *p*-Fluor-dithiobenzoessäure (**11o**) ergaben 67 g Ester **1o** (62%). Rotes Öl vom Sdp._{1,2} 106.5°.

C₈H₇FS₂ (186.3) Ber. C 51.59 H 3.71 S 34.35 Gef. C 51.73 H 3.71 S 34.35

p-Brom-dithiobenzoessäure-methylester (**1q**): Aus 96 g *p*-Brom-dithiobenzoessäure (**11q**) erhielt man 38 g Ester **1q** (38%). Karminrote Kristalle vom Schmp. 53–54°. Sdp.₂ 146–149°.

C₈H₇BrS₂ (247.2) Ber. C 38.87 H 2.86 Br 32.33 S 25.94
Gef. C 39.46 H 2.82 Br 32.30 S 25.74

p-Trifluormethyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1v**): 5.0 g *p*-Trifluormethyl-dithiobenzoessäure (**11v**) ergaben 2.1 g unreinen Ester **1v** (31%). Rotes Öl vom Sdp._{0,9} 98°.

C₉H₇F₃S₂ (236.3) Ber. C 45.74 H 2.98 S 27.14 Gef. C 46.58 H 3.21 S 26.59

o-Methyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1w**): 184 g *o*-Methyl-dithiobenzoessäure (**11w**) ergaben 133 g Ester **1w** (66%). Rotes Öl vom Sdp.₂ 116° (Lit.²⁷); Sdp.₂ 116°.

C₉H₁₀S₂ (182.3) Ber. C 59.29 H 5.53 S 35.17 Gef. C 58.95 H 5.57 S 34.93

2-Methyl-5-isopropyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1x**): 69 g Ester **1x** (48%) resultierten aus 135 g 2-Methyl-5-isopropyl-dithiobenzoessäure (**11x**). Sdp.₃ 137–139° (Lit.²⁸); Sdp.₈ 167–168°.

m-Methyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1y**): 133 g *m*-Methyl-dithiobenzoessäure (**11y**) ergaben 40 g Ester **1y** (28%). Rotes Öl vom Sdp._{1,3} 111° (Lit.²⁷); Sdp._{1,3} 111°.

C₉H₁₀S₂ (182.3) Ber. C 59.29 H 5.53 S 35.17 Gef. C 58.97 H 5.62 S 35.26

Thiophen-dithiocarbonsäure-(2)-methylester (**1z**): 30 g Thiophen-dithiocarbonsäure-(2) (**11z**) (aus 207 g 2-Brom-thiophen) lieferten 16 g Ester **1z** (50%). Rotes Öl vom Sdp.₁ 120°.

C₆H₆S₃ (174.3) Ber. C 41.34 H 3.47 S 55.18 Gef. C 40.99 H 3.44 S 55.39

b) Aus Nitrilen

In Anlehnung an I. c.²⁹) wurde in ein Äquivalent des jeweiligen Nitrils, gelöst in der doppelten Menge absol. Benzol, nach Zusatz von 1.2 Äquivalenten verflüssigten Methylmercaptans bei 0° 5 Stdn. trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Meist schieden sich die entstandenen Imidsäure-thioester-hydrochloride beim Aufbewahren im Kühlschrank über Nacht kristallin ab. Andernfalls entfernte man das Benzol i. Vak. bei 40°. Die Umwandlung in die Dithio-

²⁶) I. Bloch und F. Höhn, Dtsch. Reichs-Pat. 214888 (27. 10. 1908), C. 1909 II, 1780.

²⁷) R. Mayer und S. Scheithauer, Chem. Ber. 98, 829 (1965).

²⁸) A. S. Wheeler und C. L. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 50, 3108 (1928).

²⁹) C. S. Marvel, P. de Radzitzky und J. J. Brader, J. Amer. chem. Soc. 77, 5997 (1955).

ester **1** erfolgte durch Einleiten von trockenem H_2S in eine Suspension der Hydrochloride in absol. Pyridin bei 0° unter Rühren und anschließender Aufarbeitung analog l. c.²⁹⁾. Die Ausbeuten an Dithioestern **1** sind auf eingesetztes Imidsäure-thioester-hydrochlorid bezogen.

Dithioessigsäure-methylester (1a): Aus 2.00 Mol Acetonitril resultierten 195 g (78%) Thioacetimid säure-methylester-hydrochlorid, aus denen 143 g (87%) Dithioester **1a** erhalten wurden. Sdp.₇₀ $70-71^\circ$ (Lit.²²⁾; Sdp.₇₀ 71° .

Dithiopropionsäure-methylester (1b): 2.00 Mol Propionitril ergaben 211 g (76%) Thio-propionimid säure-methylester-hydrochlorid. Daraus waren 103 g (56%) Dithioester **1b** erhältlich. Sdp.₇₀ 93° (Lit.²²⁾; Sdp.₇₀ $92-93^\circ$.

Dithioisobuttersäure-methylester (1c): 69 g (1.00 Mol) Isobutyronitril lieferten 66 g (43%) nicht kristallisierbares Thioisobutyrimid säure-methylester-hydrochlorid. Daraus resultierten nach Behandlung mit H_2S in Pyridin 36 g (62%) Dithioester **1c**. Gelbes Öl vom Sdp.₂₃ 67° (Lit.³⁰⁾; Sdp.₅₀ 86° .

Dithiopivalinsäure-methylester (1d): Die Ausb. an Thiopivalinimid säure-methylester-hydrochlorid aus 52 g Pivalinsäurenitril betrug 40 g (38%). Diese Menge ergab 23 g (65%) Dithioester **1d**. Gelbes Öl vom Sdp.₁₅ $75-76^\circ$ (Lit.³⁰⁾; Sdp.₁₂ $65-65.5^\circ$.

Äthoxycarbonyl-dithioessigsäure-methylester (1e): Durch Behandlung von 113 g (1.00 Mol) Cyanessigsäure-äthylester mit HCl und CH_3SH in Benzol entstanden 159 g (80%) Äthoxy-carbonyl-thioacetimid säure-methylester-hydrochlorid, das in beschriebener Weise in 95 g (66%) Dithioester übergeführt wurde. Orangefarbenes Öl vom Sdp.₁₇ $127-128^\circ$.

$C_6H_{10}O_2S_2$ (178.3) Ber. C 40.48 H 5.65 S 35.97 Gef. C 40.40 H 5.77 S 35.63

β -Methylmercapto-dithiopropionsäure-methylester (1f): Die Einwirkung von 1.00 Mol CH_3SH und HCl auf 26.5 g (0.50 Mol) Acrylnitril führte zu 51 g (55%) β -Methylmercapto-thiopropionimid säure-methylester-hydrochlorid. Dieses Salz entstand auch bei Einsatz von Acrylnitril und CH_3SH im Molverhältnis 1 : 1, wobei aber ein Teil des Nitrils unumgesetzt blieb. Aus obiger Menge Salz wurden 27.3 g (59%) Dithioester **1f** erhalten. Orangefarbenes Öl vom Sdp.₁₁ 130° .

$C_5H_{10}S_3$ (166.3) Ber. C 36.10 H 6.06 S 57.84
Gef. C 36.66 H 6.21 S 57.37 Mol.-Gew. 163 (kryoskop. in Benzol)

p-Chlor-dithiobenzoessäure-methylester (1p): 8.5 g *p*-Chlor-benzonitril lieferten 10.3 g *p*-Chlor-thiobenzimid säure-methylester-hydrochlorid (75%). Daraus konnten 6.1 g (64%) Dithioester **1p** erhalten werden. Rote Blättchen vom Schmp. 30.5° , Sdp.₁ $133-135^\circ$.

$C_8H_7ClS_2$ (202.7) Ber. C 47.39 H 3.44 Cl 17.49 S 31.63
Gef. C 47.38 H 3.48 Cl 17.67 S 30.78

p-Jod-dithiobenzoessäure-methylester (1r): 10.3 g *p*-Jod-thiobenzimid säure-methylester-hydrochlorid (66%) erhielt man aus 11.5 g *p*-Jod-benzonitril. Die Weiterverarbeitung erbrachte 5.2 g Dithioester **1r** (54%). Rote Nadeln vom Schmp. 81.5° (Äthanol).

$C_8H_7JS_2$ (294.3) Ber. C 32.66 H 2.40 J 43.13 S 21.82
Gef. C 32.77 H 2.52 J 42.80 S 21.76

p-Methoxycarbonyl-dithiobenzoessäure-methylester (1u): Aus 54 g *p*-Cyan-benzoessäure-methylester wurden 64 g *p*-Methoxycarbonyl-thiobenzimid säure-methylester-hydrochlorid (78%) erhalten. Die Weiterverarbeitung ergab 49.5 g (84%) Dithioester **1u**. Rotviolette Blättchen vom Schmp. 90° (Methanol).

$C_{10}H_{10}O_2S_2$ (226.3) Ber. C 53.07 H 4.45 S 28.38 Gef. C 53.22 H 4.63 S 28.33

³⁰⁾ K. A. Jensen und C. Pedersen, Acta chem. scand. **15**, 1087 (1961).

c) *Andere Methoden*

p-Hydroxy-dithiobenzoessäure-methylester (**1s**): Nach Jörg³¹⁾ in 5-proz. Ausb.

p-Dimethylamino-dithiobenzoessäure-methylester (**1t**): In Anlehnung an eine von Peak und Stansfield³²⁾ angegebene Methode über das *p*-Dimethylamino-thiobenzmorpholid: 60 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, 19.2 g Schwefel und 52 g Morpholin wurden 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Der nach dem Abkühlen erstarrte Kolbeninhalt wurde zweimal aus viel Äthanol umkristallisiert. Es entstanden 70 g (70%) *p*-Dimethylamino-thiobenzmorpholid vom Schmp. 155°.

C₁₃H₁₈N₂OS (250.4) Ber. C 62.37 H 7.24 N 11.19 S 12.81

Gef. C 62.44 H 7.35 N 10.77 S 12.54

Mol.-Gew. 251 (Isotherme Destillation in Aceton)

Davon wurden 44 g mit 13 ccm CH₃J und 220 ccm Aceton 5 Min. erhitzt, wobei sich 64 g *S*-Methyl-*p*-dimethylamino-benzoylmorpholiniumjodid als gelbes, wasserlösliches Pulver abchieden.

In 57 g dieses Methyljodid-Adduktes, gelöst in 100 ccm absol. Pyridin, leitete man 2 Stdn. H₂S ein. Beim Eingießen in Wasser fiel der *Dithioester* **1t** in orangefarbenen Blättchen aus, die nach Umkristallisation aus Äthanol bei 132° schmolzen. Ausb. 28 g (91%). Löslich in verd. Salzsäure und Benzol, unlöslich in Wasser.

C₁₀H₁₃NS₂ (211.4) Ber. C 56.87 H 6.20 N 6.63 S 30.35

Gef. C 57.16 H 6.07 N 6.63 S 30.61

Die weitere Charakterisierung erfolgte u. a. durch Hydrolyse mit methanol. KOH zur *p*-Dimethylamino-benzoessäure (Schmp. 234°).

Thionester, Selenonester

Thioameisensäure-O-äthylester (monomer): Nach Mayer und Berthold³³⁾ in 27-proz. Ausb.

Thioessigsäure-O-methylester (**4a**), *Thiophenylessigsäure-O-methylester* (**4h**), *Thiobenzoessäure-O-methylester* (**4i**) und seine substituierten Derivate **4j**, **4k**, **4l** und **4p** wurden nach der Methode von Sakurada³⁴⁾ und der Variante nach Schmidt³⁵⁾ unter Beachtung strengsten Luftabschlusses dargestellt.

p-Äthyl-thiobenzoessäure-O-methylester (**4k**): 63 g *p*-Äthyl-benzimidssäure-methylester-hydrochlorid wurden in Pyridin mit H₂S in 44 g *Thionester* **4k** (78%) umgewandelt. Sdp.₁₅ 144–145°.

C₁₀H₁₂OS (180.3) Ber. C 66.62 H 6.71 S 17.79 Gef. C 66.62 H 6.56 S 17.57

p-Methoxy-thiobenzoessäure-O-methylester (**4l**): Wie vorstehend entstanden aus 50 g *p*-Methoxy-benzimidssäure-methylester-hydrochlorid 37 g **4l** (83%). Gelbe Blättchen vom Schmp. 46° (Äthanol).

C₉H₁₀O₂S (182.2) Ber. C 59.31 H 5.53 S 17.04 Gef. C 59.46 H 5.44 S 16.93

p-Chlor-thiobenzoessäure-O-methylester (**4p**): 51.5 g *p*-Chlor-benzimidssäure-methylester-hydrochlorid lieferten 29.7 g **4p** (63%). Gelbe Blättchen vom Schmp. 47.5°.

C₈H₇ClOS (186.7) Ber. C 51.48 H 3.77 S 17.17 Gef. C 51.56 H 3.90 S 16.98

Selenobenzoessäure-O-methylester (**5i**): Analog **4i** nach l. c.³⁵⁾ mit H₂Se in 36-proz. Ausb. Sdp._{0,4} 76° (Lit.³⁶⁾; Sdp._{1,8} 90–91°.

31) H. Jörg, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1466 (1927).

32) D. A. Peak und F. Stansfield, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4070.

33) R. Mayer und H. Berthold, Z. Chem. **3** (8), 310 (1963).

34) Y. Sakurada, Mem. Coll. Engng. Kyoto, Imp. Univ., Serie A **10**, 67, C. **1927** I, 1300.

35) U. Schmidt, E. Heymann und K. Kabitzke, Chem. Ber. **96**, 1478 (1963).

Thiolester, Selenolester

Thioessigsäure-S-methylester (8a): Nach I. c.³⁷⁾.

Thiopropionsäure-S-methylester (8b): In 92 g (1.00 Mol) *Propionylchlorid* wurden bei 0° 1.2 Mol CH_3SH eingeleitet. Nach beendeter Reaktion behandelte man das Produkt mit eis-kalter 10-proz. *Natronlauge* und danach mehrmals mit Wasser. Nach dem Ausäthern und Trocknen über Na_2SO_4 wurde destilliert. Ausb. 85 g (82%). Sdp.₇₆₀ 120–121° (Lit.³⁸⁾: Sdp.₇₆₀ 119–120°; n_D^{20} 1.4628.

Äthoxycarbonyl-thioessigsäure-S-methylester (8e): Nahezu quantit. durch kurzes Aufkochen der wäbr. Lösung von *Äthoxycarbonyl-thioacetimidsäure-methylester-hydrochlorid*. Sdp.₁₈ 111.5°; n_D^{20} 1.4712.

$C_6H_{10}O_3S$ (162.2) Ber. C 44.43 H 6.21 S 19.77 Gef. C 44.42 H 6.32 S 19.52

Thiophenyllessigsäure-S-methylester (8h): Analog **8b** aus 1 Mol *Phenylacetylchlorid* und CH_3SH in einer Ausb. von 144 g (87%). Sdp.₁₁ 126°; n_D^{20} 1.5611.

$C_9H_{10}OS$ (166.2) Ber. C 65.02 H 6.06 S 19.29
Gef. C 65.13 H 6.17 S 19.17

Thiobenzoessäure-S-methylester (8i): 140 g (1.00 Mol) *Benzoylchlorid* wurden mit 250 g 25-proz. *Natronlauge* überschichtet. Man leitete bei 0° 1.5 Mol *Methylmercaptan* ein, trennte nach beendeter exothermer Reaktion die Schichten, nahm die organische Phase in Äther auf und fraktionierte. Ausb. 131 g (85%). Sdp.₁₅ 124° (Lit.³⁹⁾: Sdp.₂₅ 134°; n_D^{20} 1.5860.

p-Methyl-thiobenzoessäure-S-methylester (8j) entstand in quantit. Ausb. bei kurzem Aufkochen von *p-Methyl-thiobenzimidsäure-methylester-hydrochlorid* mit Wasser. Sdp.₁₄ 137 bis 138°; n_D^{20} 1.5830 (Lit.⁴⁰⁾: Schmp. 12–13°.

p-Methoxy-thiobenzoessäure-S-methylester (8l): Wie vorstehend aus *p-Methoxy-thiobenzimidsäure-methylester-hydrochlorid*. Sdp._{2,4} 132°; Schmp. 42.5–43.5° (Lit.⁴⁰⁾: Schmp. 43–44°.

p-Chlor-thiobenzoessäure-S-methylester (8p): Wie bei **8i** beschrieben aus 1 Mol *p-Chlorbenzoylchlorid* und CH_3SH in einer Ausb. von 152 g (80%). Sdp.₂₀ 151°; n_D^{20} 1.6026.

C_8H_7ClOS (186.7) Ber. C 51.47 H 3.77 Cl 18.99 S 17.17
Gef. C 51.23 H 3.71 Cl 19.30 S 17.10

Chlorthioessigsäure-S-methylester: Analog **8e** aus *Chlor-thioacetimidsäure-methylester-hydrochlorid*. Sdp.₁₆ 60° (Lit.⁴¹⁾: Sdp.₇₆₀ 160°, Sdp.₁₅ 58°; n_D^{20} 1.4628.

Dichlorthioessigsäure-S-methylester: Wie vorstehend aus *Dichlor-thioacetimidsäure-methylester-hydrochlorid*. Sdp.₂₃ 81°; n_D^{20} 1.5227.

$C_3H_4Cl_2OS$ (159.0) Ber. C 22.65 H 2.53 Cl 44.59 S 20.16
Gef. C 23.06 H 2.58 Cl 44.42 S 19.91

Trichlorthioessigsäure-S-methylester: Analog **8e** aus *Trichlor-thioacetimidsäure-methylester-hydrochlorid*. Sdp.₁₈ 70°; n_D^{20} 1.5302 (Lit.⁴²⁾: Sdp.₃ 44°; n_D^{25} 1.5249).

36) C. Collard-Caron und M. Renson, Bull. Soc. chim. Belgique 71, 563 (1962).

37) F. W. Wenzel und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 59, 1089 (1937).

38) J. Obermeyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2922 (1887).

39) L. S. Pratt und E. E. Reid, J. Amer. chem. Soc. 37, 1937 (1915).

40) H. Gross und G. Matthey, Chem. Ber. 97, 2606 (1964).

41) F. Arndt und N. Bekir, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2392 (1930).

42) A. C. Pierce und M. M. Joullié, J. org. Chemistry 27, 3968 (1962).

Selenobenzoessäure-Se-methylester (9f): In 70 g (0.50 Mol) *Benzoylchlorid*, überschichtet mit 125 ccm 25-proz. *Natronlauge*, leitete man 0.6 Mol CH_3SeH bei 0° ein. Nach beendeter exothermer Reaktion wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 49.5 g (50%). Sdp._{0.6} 87°; n_D^{20} 1.6132.

C_8H_8OSe (199.1) Ber. C 48.26 H 4.04 Gef. C 48.52 H 4.20

II. Clemmensen-Reduktion

Jeweils 25 g fein granuliertes *Zink* p. A. (Fa. Riedel-de Haën) wurden mit 1.25 g $HgCl_2$, 1 ccm konz. *Salzsäure* und 25 ccm Wasser 5 Min. geschüttelt. Danach dekantierte man, versetzte mit 62.5 ccm konz. *Salzsäure* und 12.5 ccm Wasser, gab 0.1 Mol der zu *reduzierenden Substanz* zu und erhitze unter kräftigem Rühren die jeweils in den Tabellen angegebene Zeit unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wurde entweder ausgeäthert und destilliert, wobei vorhandene *Stilbene* im Destillationsrückstand verblieben, oder es wurden die flüssigen Produkte zunächst durch Wasserdampfdestillation von der Hauptmenge der *Stilbene* abgetrennt. Die Reinigung der Sulfide erfolgte durch mehrmalige fraktionierte Destillation über eine Vigreux-Kolonnen bzw. durch präparative Gaschromatographie.

In der aliphatischen Reihe müssen die Rohprodukte vorher zur Entfernung von *Carbon-säuren* mit 10-proz. *Natronlauge* gewaschen werden.

Methyl-n-propyl-sulfid (2b)⁴³: Aus *Dithiopropionsäure-methylester* (1b) in 15-proz. Ausb. Sdp.₇₆₀ 95–96°; n_D^{20} 1.4415.

Methyl-isobutyl-sulfid (2c)⁴⁴: Aus *Dithioisobuttersäure-methylester* (1c) in 32-proz. Ausb. Sdp.₇₆₀ 112°.

Methyl-neopentyl-sulfid (2d): Aus *Dithiopivalinsäure-methylester* (1d) in 50-proz. Ausb. Die Charakterisierung erfolgte über das *Sulfon*: Schmp. 85.4°.

$C_6H_{14}O_2S$ (150.2) Ber. S 21.34 Gef. S 20.95

Methyl-β-phenyläthyl-sulfid (2h) entstand in 54-proz. Ausb. aus *Phenyldithioessigsäure-methylester* 1h. Sdp.₂₅ 130–131° (Lit.⁴⁵); Sdp.₁₂ 111°. Die Substanz war noch unrein und wurde daher als *Sulfon* (Schmp. 90°) charakterisiert.

$C_9H_{12}O_2S$ (184.3) Ber. S 17.38 Gef. S 17.30

*Formaldehyd-diäthylmercaptan*⁴⁶: Aus *Diäthyl-trithiocarbonat* in 31-proz. Ausb. Sdp.₂₅ 85°.

Methyl-benzyl-sulfid (2i)

a) Aus *Dithiobenzoessäure-methylester* (1i): Ausb. 58%; Sdp.₁₂ 87°; n_D^{20} 1.5585 (Lit.⁴³); n_D^{23} 1.5603). Das Rohprodukt enthielt Spuren von *Benzylmercaptan* und *Toluol*. Im Destillationsrückstand wurde viel *Stilben* (3i) vom Schmp. 120° und wenig *Benzoessäure* nachgewiesen.

b) Aus *Thiobenzoessäure-S-methylester* (8i): Ausb. 50%. Die Identität beider Reduktionsprodukte wurde an Hand der physikalischen Eigenschaften und der Oxydation mit $KMnO_4$ zum *Sulfon* (Schmp. 125°) bewiesen.

Methyl-α-naphthylmethyl-sulfid (2i, α-Naphthyl statt Phenyl): In einer Ausb. von 40% aus *Dithio-α-naphthoesäure-methylester*. Sdp._{1.2} 131–133°.

$C_{12}H_{12}S$ (188.3) Ber. S 17.03 Gef. S 16.35

Sulfon: Schmp. 146–147°.

$C_{12}H_{12}SO_2$ (220.3) Ber. S 14.56 Gef. S 14.48

Im Destillationsrückstand befand sich *α-Naphtho-stilben* (Schmp. 160°).

⁴³) R. Oda und K. Yamamoto, J. org. Chemistry **26**, 4679 (1961).

⁴⁴) A. I. Vogel und D. M. Cowan, J. chem. Soc. [London] **1943**, 21.

⁴⁵) J. v. Braun, W. Teuffert und K. Weissbach, Liebigs Ann. Chem. **472**, 140 (1929).

⁴⁶) P. Claesson, J. prakt. Chem. [2] **15**, 176 (1877).

*Methyl-[p-methyl-benzyl]-sulfid (2j)*⁴³⁾: In 39-proz. Ausb. aus *p*-Methyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1j**). Sdp.₁₅ 107–109°; n_D^{20} 1.5480. Charakterisierung u. a. durch Oxydation mit $KMnO_4$ zum *Sulfon*. Schmp. 131–131.5°⁴³⁾. Im Destillationsrückstand wurde *p,p'*-Dimethylstilben (**3j**) vom Schmp. 179–180° nachgewiesen. Das Rohprodukt enthielt Spuren von *p*-Methyl-benzylmercaptan und *p*-Xylol.

*Methyl-[p-methoxy-benzyl]-sulfid (2i)*⁴³⁾: Aus Dithioanissäure-methylester (**1i**) in 33-proz. Ausb. Sdp.₁₇ 137°; n_D^{20} 1.5584.

Sulfon: Schmp. 109.3° (Lit.⁴³⁾; Schmp. 110.5–111°.

Der Destillationsrückstand enthielt *p,p'*-Dimethoxy-stilben (**3i**) vom Schmp. 205°.

Methyl-[p-fluor-benzyl]-sulfid (2o): Aus *p*-Fluor-dithiobenzoessäure-methylester (**1o**). Ausb. 38%. Sdp._{1.5} 60–61.5°; n_D^{20} 1.5389. Der Destillationsrückstand enthielt wenig *p,p'*-Difluorstilben (**3o**), Schmp. 106°.

C_8H_9FS (156.2) Ber. C 61.51 H 5.80 S 20.52 Gef. C 61.86 H 5.84 S 20.52

Sulfon: Schmp. 111.5°.

$C_8H_9FO_2S$ (188.2) Ber. S 17.04 Gef. S 16.98

Methyl-[p-chlor-benzyl]-sulfid (2p)

a) Aus *p*-Chlor-dithiobenzoessäure-methylester (**1p**) in 46-proz. Ausb. Sdp.₁₄ 129.5°; n_D^{20} 1.5761. Im Destillationsrückstand verblieb *p,p'*-Dichlor-stilben (**3p**) vom Schmp. 177°.

b) Aus *p*-Chlor-thiobenzoessäure-*S*-methylester (**8p**): Ausb. 50%.

C_8H_9ClS (172.7) Ber. C 55.64 H 5.27 Cl 20.53 S 18.56

Gef. C 55.93 H 5.20 Cl 20.81 S 18.62

Beide Reduktionsprodukte waren identisch und ließen sich mit $KMnO_4$ zum *Sulfon* (Schmp. 121.3°) oxydieren.

$C_8H_9ClO_2S$ (204.7) Ber. C 46.94 H 4.43 Gef. C 47.06 H 4.53

*Methyl-[o-methyl-benzyl]-sulfid (2w)*⁴³⁾: Aus *o*-Methyl-dithiobenzoessäure-methylester (**1w**) in 56-proz. Ausb. Sdp.₂₁ 116°; n_D^{20} 1.5641.

Sulfon: Schmp. 76–76.5° (Lit.⁴³⁾; Schmp. 76–77°.

Methyl-benzyl-selenid (10i): Aus Selenobenzoessäure-*Se*-methylester (**9i**) in einer Ausb. von 23% neben viel Benzoessäure und CH_3SeH . Sdp._{0.6} 64°; n_D^{20} 1.5969.

$C_8H_{10}Se$ (185.1) Ber. C 51.90 H 5.44 Gef. C 51.92 H 5.30

Benzylmercaptan (12i)

a) Aus Thiobenzoessäure (**13i**): 20 g **13i** wurden 5 Stdn. nach Clemmensen reduziert. Danach nahm man die organische Phase in Äther auf und entfernte die Benzoessäure mit 10-proz. $NaHCO_3$ -Lösung. Die Destillation ergab 4.5 g (25%) *Benzylmercaptan*. Der Rückstand enthielt 3 g *Stilben*. Im Mercaptan konnten gaschromatographisch Spuren von Toluol nachgewiesen werden.

b) Aus Dithiobenzoessäure (**11i**): Die Reduktion von 20 g **11i** war bereits nach 10 Min. beendet. Man reduzierte noch $\frac{1}{2}$ Stde. und arbeitete wie beschrieben auf. Ausb. 4 g *Benzylmercaptan* (20%) und Spuren Toluol. Aus dem Destillationsrückstand wurden 1.2 g *Stilben* (10%) isoliert.

c) Aus *amorphem Polythiobenzaldehyd*: Nach 24stdg. Reduktion von 25 g des polymeren *Thioaldehyds* und Wasserdampfdestillation waren 4 g eines Öles entstanden, in dem gaschro-

matographisch 8% *Benzylmercaptan* und 2–3% *Toluol* nachzuweisen waren (Vergleich mit authent. Material). Die Identifizierung des *Benzylmercaptans* erfolgte zudem als *2,4-Dinitrophenylsulfid* (Schmp. 130°).

III. Die polarographischen Messungen

Wir verwendeten für unsere Messungen einen Polarographen der Firma Orion-Ungarn, Typ 7–77–4/b, und führten sie unter folgenden Bedingungen aus: Kapillardurchmesser 0.05 mm; $m = 0.98 \text{ mg sec}^{-1}$; $t = 3.5 \text{ sec}$; $h = 47.0 \text{ cm}$; Dämpfung 9; Kompensation des Kondensatorstromes 1; Empfindlichkeit $6 \times 10^{-8} \text{ A/mm}$; Aufnahmezeit 9 Min./Bereich; Meßtemperatur $25 \pm 0.1^\circ$; Depolarisatorkonzentration 10^{-3} m ; Aufnahmebereich 0–2.0 V bzw. 0.5–2.5 V. Als Bezugslektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode.

Leitelektrolyte

L_1 : Phosphatpuffer und 40% Isopropylalkohol + 0.01% Gelatine.

L_2 : 0.05 m Tetramethylammoniumjodid + 40% Isopropylalkohol (Messungen gegen Bodenquecksilber).

L_3 : Britton-Robinson-Puffer und 40% Isopropylalkohol + 0.01% Gelatine.

L_4 : Glykokoll-HCl-Puffer und 40% Isopropylalkohol.

In L_3 und L_4 wurden die pH-Abhängigkeiten bestimmt. Die erhaltenen Ströme waren jeweils diffusionsbedingt. Die pH-Werte sind nur als Relativwerte zu betrachten, weil sie nach Alkoholzusatz mit einer niederohmigen Glaselektrode gemessen wurden.

Präparative polarographische Reduktion

Für die präparative polarographische Reduktion wurde eine Zelle verwendet, die zuerst von *Lingane*⁴⁷⁾ beschrieben und später von *Pasternak*⁴⁸⁾ verbessert wurde. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein Agar-Agar-KCl-Diaphragma getrennt. Als Anolyt diente Kaliumchloridlösung und als Anode ein Silberdraht. Der Katolyt bestand aus 150 ccm Leitelektrolyt L_1 , pH-Wert 7.23. Die Produkteinwaagen wurden zwischen 0.4 und 0.5 g variiert. Die Reduktionsdauer betrug durchschnittlich 4 Stdn. bei einer Reduktionstemperatur von 20°. Die Strommenge konnte mit einem Knallgasoulometer gemessen werden. Die Lösungen wurden mit Reinstickstoff entlüftet. An die Zelle war außerdem noch eine Kühlfalle angeschlossen. Das Kathodenpotential wurde gegen gesättigte Kalomelektrode unter Verwendung eines Röhrenvoltmeters bestimmt.

a) *Reduktion von Dithiobenzoesäure-methylester (1i)*: Einwaage 0.4560 g; Stromverbrauch 540 As; $\epsilon = 1.20 \text{ V}$. Am Ende der Reduktion war die Lösung entfärbt. Das Polarogramm wies nur noch auf Spuren von Ester hin, so daß die Einwaage nicht korrigiert zu werden brauchte. Die Lösung enthielt einen weißen Niederschlag und außerdem eine zähe, braune Masse. Man neutralisierte mit verd. Salzsäure, filtrierte und extrahierte mit Chloroform. Zur Chloroformschicht gab man den Filtrerrückstand und filtrierte nochmals. Daraufhin wurde das Chloroform i. Vak. zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Äthanol versetzt und der weiße Niederschlag viermal mit Chloroform und Äthanol umgefällt und getrocknet. Erweichungspunkt des *polymeren Thiobenzaldehyds* 80–83°.

$(\text{C}_7\text{H}_6\text{S})_x$ (122.1)_x Ber. C 68.8 H 4.9 S 26.3 Gef. C 66.3 H 5.3 S 27.5

Mol.-Gew. 1730 (kryoskop. in Dimethylsulfoxid)

47) *J. J. Lingane*, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

48) *R. Pasternak*, Helv. chim. Acta **31**, 760 (1948).

Das Kühlfallenprodukt wurde gaschromatographisch untersucht und als *Methylmercaptan* und *Isopropylalkohol* identifiziert. *Polymerer amorpher Thiobenzaldehyd* sowie *Methylmercaptan* sind Hauptprodukte der Reduktion. Noch in geringen Mengen vorhandene Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden. Eine Rohausbeute ließ sich nicht bestimmen, da der Niederschlag elementares Quecksilber eingeschlossen hatte. Der Elektronenverbrauch betrug 2.07.

b) *Reduktion von Dithioessigsäure-methylester (1a)*: Einwaage 0.5163 g; Stromverbrauch 940 As; $\epsilon = 1.50$ V. Das Polarogramm am Ende der Reduktion zeigte nur noch Spuren von **1a** an. Die Lösung wurde zunächst bis auf 30 ccm eingeengt, dann mit verd. Salzsäure neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Danach destillierte man das Chloroform i. Vak. bis auf 1 ccm ab und kristallisierte den Rückstand aus Chloroform um. Der *trimere Thioacetaldehyd* (β -Form) hatte Schmp. 123° und gab mit Silbernitratlösung ein Addukt, das auch zur Charakterisierung diente. Im Gaschromatogramm des Kühlfallenkondensates konnten wir ebenfalls wieder *Methylmercaptan* und *Isopropylalkohol* feststellen. Der Elektronenverbrauch betrug 1.98.

Auch hier war eine Rohausbeutebestimmung nicht möglich, weil nach Abschalten der Spannung das Produkt mit Quecksilber reagierte.

[469/65]