

Margot Scheithauer<sup>1)</sup> und Roland Mayer

Organische Schwefelverbindungen, 77<sup>2)</sup>

## Verlauf und Mechanismus der Reduktion von Benzil mit Schwefelwasserstoff

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

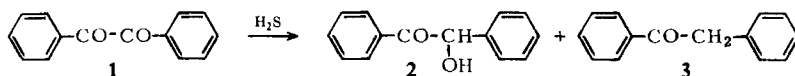
(Eingegangen am 26. Oktober 1966)

■

Schwefelwasserstoff reduziert Benzil (1) in Gegenwart tertiärer oder sterisch gehinderter primärer oder sekundärer Amine sowie anorganischer Basen oder stark polarer Lösungsmittel bei 20° zu Desoxybenzoin (3). Bei Anwesenheit primärer oder sekundärer Amine erfolgt vor allem Reduktion zum Benzoin (2). Aus dem Lösungsmiteleinfluß, der Struktur und Konzentration desamins und der Substituenten- und Temperaturabhängigkeit wird ein Reduktionsmechanismus abgeleitet.

■

Bei der basenkatalysierten Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzil (1) entstehen Benzoin (2) bzw. Desoxybenzoin (3)<sup>3,4)</sup>.



Im folgenden berichten wir über Versuche zur Aufklärung des Mechanismus dieser präparativ leistungsfähigen und bei 20° selektiv ablaufenden Reduktion. Über Einzelheiten vgl. l. c.<sup>1)</sup>.

### Abhängigkeit vom Lösungsmittel und Amin

Wie Tab. 1, 2 und 3 ausweisen, bewirken tertiäre Amine, DMSO und DMF ausschließlich oder weitgehend die Bildung des Monoketons 3. Dafür ist lediglich eine bestimmte Gesamtbasizität oder eine hohe Polarität des Lösungsmittels erforderlich.

Das tertiäre Amin läßt sich, präparativ vorteilhaft in methanolischer Lösung, durch anorganische Basen wie Natriumhydroxid oder Natriumhydrogensulfid ersetzen, wobei nahezu quantitativ wieder Desoxybenzoin (3) entsteht.

<sup>1)</sup> Dissertat. M. Scheithauer, Techn. Univ. Dresden 1966.

<sup>2)</sup> Die 75. Mitteil. (R. Mayer, H. Hartmann, J. Fabian und A. Mehlhorn, Z. Chem., im Druck) und 76. Mitteil. (M. Scheithauer und R. Mayer, Z. Chem. 6, 375 (1966)) sind nicht als solche gekennzeichnet.

<sup>3)</sup> R. Mayer und M. Nitzschke, Chem. Ber. 96, 2539 (1963).

<sup>4)</sup> R. Mayer, G. Hiller, M. Nitzschke und J. Jentzsch, Angew. Chem. 75, 1011 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 370 (1963).

Tab. 1. Lösungsmiteleinfluß auf die Ausbeuten an **2** und **3** bei der Reduktion von Benzil (**1**) mit H<sub>2</sub>S in Gegenwart von Aminen oder ohne Amine

Lösungsmittel	DK	ohne Amin		Pyridin		Piperidin	
		% <b>2</b>	% <b>3</b>	% <b>2</b>	% <b>3</b>	% <b>2</b>	% <b>3</b>
DMSO	45	0	95	0	95	80	9
DMF	37.6	0	95	0	95	84	9
Acetonitril	37	0	0	0	11	90	9
Isopropylalkohol	26	0	0	0	0	38	14
Chloroform	5.1	0	0	0	0	51	19
Dioxan	3	0	0	0	0	56	23
Benzol	2.2	0	0	0	0	46	15
Cyclohexan	2.1	0	0	0	0	48	20

Tab. 2. Einfluß tertiärer Amine in Dioxan auf die Reduktion von Benzil (**1**) mit H<sub>2</sub>S

Amin	pK <sub>s</sub>	% <b>3</b>
Tri-n-butylamin	10.89	36
Triäthylamin	10.65	44
<i>N,N</i> -Dimethyl-benzylamin	10.27	46
<i>N,N</i> -Dimethyl-n-butylamin		76
<i>N</i> -Methyl-piperidin	10.08	76
<i>N</i> -Methyl-dicyclohexylamin		39
<i>N</i> -Benzyl-morpholin		9
Diäthylanilin	6.56	0
Pyridin	5.4	0

Tab. 3. Einfluß sterisch gehinderter Amine auf die Reduktion von Benzil (**1**) mit H<sub>2</sub>S

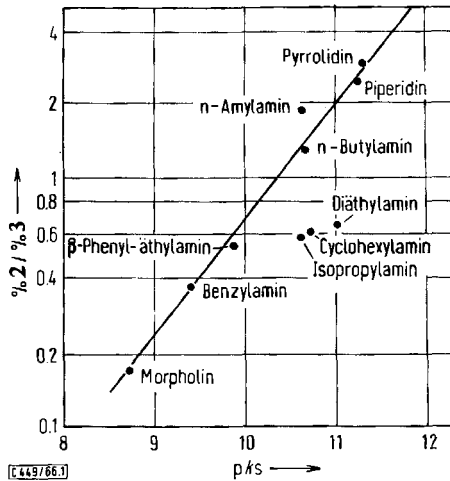
Amin	pK <sub>s</sub>	% <b>2</b>	% <b>3</b>
n-Butylamin	10.66	34	26
Isopropylamin	10.63	13	21
tert.-Butylamin	10.85	0	28
Diisopropylamin	11.05	0	8

Wie aus zahlreichen Versuchsreihen sicher geschlossen werden kann, ist das Hydroxyketon, also Benzoin (**2**), unter obigen Arbeitsbedingungen *kein* Zwischenprodukt der Monoketonbildung **3** aus dem Diketon **1**. **2** ist bei einigen Ansätzen lediglich in Spuren dünn-schichtchromatographisch als Konkurrenzprodukt nachweisbar.

Schwach basische primäre und sekundäre Amine, z. B. Imidazol, lenken die Reduktion ebenfalls in Richtung auf das Monoketon 3. Andere primäre und sekundäre Amine ergeben sowohl Benzoin (2) als auch Desoxybenzoin (3). Vgl. Tab. 3 und Abbild. 1.

Tab. 1 enthält die Produktverteilung von 2 und 3 bei Zusatz des sekundärenamins Piperidin in Abhängigkeit vom Lösungsmittel: Grundsätzlich entstehen hier beide Reduktionsprodukte, wobei das Hydroxyketon 2 überwiegt. Dessen Ausbeute vergrößert sich mit wachsender *DK* eines aprotischen Lösungsmittels. Bei ähnlichem *DK*-Wert des Lösungsmittels ist das Verhältnis Reduktionsprodukt 2 : Reduktionsprodukt 3 etwa gleich. Trotz hoher *DK* sind protische Lösungsmittel für die Reduktion ungünstig (siehe Isopropylalkohol in Tab. 1). Das von uns früher<sup>4)</sup> als geeignet postulierte Methanol gibt schlecht reproduzierbare Werte und fehlt deshalb in Tab. 1.

Bei konstantem Lösungsmittel (Abbild. 1, Dioxan) bewirken unterschiedliche primäre und sekundäre Amine auch eine Änderung des Verhältnisses der Reduktionsprodukte. Trägt man den log des Verhältnisses Benzoin (2) zu Desoxybenzoin (3) über den  $pK_S$ -Werten der Amine auf, so ergibt sich, wie Abbild. 1 zeigt, eine Gerade. Es besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen primären und sekundären Aminen. Mit steigender Basizität des Amins nimmt die Menge an 2 zu. Als Arbeitsregel kann gelten, daß die Amine der Abbild. 1 bei  $pK_S$ -Werten  $>10.6$  das Hydroxyketon 2, bei Basizitäten  $<10.6$  das Monoketon 3 vorrangig ergeben.

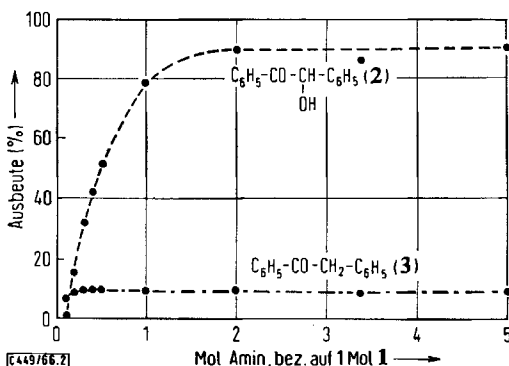


Abbild. 1. Einfluß des Amins auf das Verhältnis Benzoin (2) zu Desoxybenzoin (3) bei der Reduktion von Benzil (1) mit  $H_2S$ . Lösungsmittel Dioxan

Amine etwa gleichen  $pK_S$ -Wertes, aber unterschiedlicher räumlicher Beanspruchung verändern das Produktverhältnis wesentlich: Je größer die Raumerfüllung des Amins ist, desto geringer ist die Ausbeute an Hydroxyketon 2 (vgl. Tab. 3 und Abbild. 1). Damit wird auch das Abweichen einiger Amine von der Geraden in Abbild. 1 verständlich.

## Einfluß der Aminmenge

Das Ergebnis zahlreich durchgeführter Versuchsreihen sei am Beispiel Piperidin (Acetonitril als Lösungsmittel) (Abbild. 2) erläutert.



Abbild. 2. Reduktion von Benzil (1) mit  $H_2S$ : Ausbeuten an 2 und 3 in Abhängigkeit von der Piperidinkonzentration. Lösungsmittel Acetonitril

Die Ausbeute an Monoketon, also Desoxybenzoin (3), ist praktisch unabhängig von der Aminmenge. Es bilden sich jeweils 8–10%. Demgegenüber ist die Ausbeute an Hydroxyketon (Benzoin (2)) deutlich abhängig von der Piperidinkonzentration (Abbild. 2). Für eine Maximalausbeute von 80% ist mindestens ein 1-molarer Zusatz erforderlich. Bei Verringerung der Piperidinmenge sinkt die Ausbeute an 2 fast linear. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von 4 auf 8 und 16 Stdn. ist praktisch ohne Einfluß auf die Ausbeute.

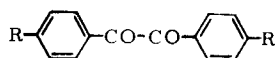
Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß sekundäre Amine direkt in molarer Menge in den Mechanismus der Hydroxyketonbildung (2) eingreifen, was bestimmte sterische und nucleophile Eigenschaften desamins voraussetzt. Sind diese nicht gegeben, entsteht 3.

Setzt man anstelle des Piperidins ein tertiäres Amin, z. B. *N*-Methyl-piperidin in Dioxan, ein, das ausschließlich zu 3 führt, so findet man ebenfalls eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Aminkonzentration. Der Kurvenverlauf (vgl. l. c.<sup>11</sup>) entspricht weitgehend der Ausbeute an Benzoin (2) in Abbild. 2. Dieses Ergebnis kompliziert zweifellos die Deutung des Mechanismus (siehe unten).

## Substituenteneinfluß auf die Reduktion

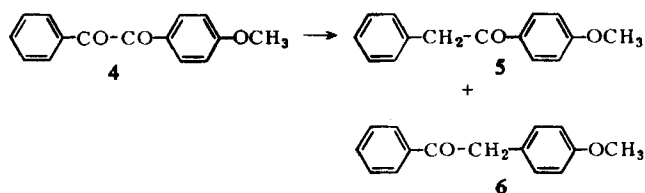
Um zu entscheiden, ob die Reduktion mit  $H_2S$  auch von der Carbonylaktivität abhängt, wurden Benzile 1 mit in 4,4'-Stellung gleichen Substituenten bei 20° mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin bzw. Piperidin in DMF als Lösungsmittel umgesetzt. Die Ergebnisse enthält Tab. 4.

Starke Elektronendonatoren, die die Carbonylaktivität herabsetzen, erschweren die Reduktion. Dies entspricht den hier nicht aufgeführten negativeren polarographischen Halbstufenpotentialen. Auch in Gegenwart von Piperidin ist bei diesen Substituenten der Monoketontyp 3 Reduktionsprodukt.

Tab. 4. Substituenteneinfluß bei der Reduktion  
 4,4'-disubstituierter Benzile mit H<sub>2</sub>S


R	$\sigma_p$	Reduktionsprodukt	
		in Pyridin	in Piperidin
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.600	keine Umsetzung	keine Umsetzung
OH	-0.37	wenig Monoketon	wenig Monoketon
OCH <sub>3</sub>	-0.268	wenig Monoketon	wenig Monoketon
CH <sub>3</sub>	-0.170	Monoketon	Monoketon neben wenig Hydroxyketon
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-0.01	nahezu quantitativ Monoketon	Hydroxyketon neben Monoketon
H	0	nahezu quantitativ Monoketon	Hydroxyketon neben Monoketon
Cl	+0.227	nahezu quantitativ Monoketon	Hydroxyketon neben Monoketon
Br	+0.232	nahezu quantitativ Monoketon	Hydroxyketon neben Monoketon

Wie eingehender am 4-Methoxy-benzil (**4**) studiert, werden selbst mit Elektronendonatoren monosubstituierte Benzile ausschließlich zum Monoketon reduziert:



Dabei ist das Monoketon **5** Hauptprodukt und das isomere **6** nur untergeordnet vorhanden.

Elektronenacceptoren bewirken in allen untersuchten Fällen eine erleichterte Reduktion (Tab. 4). Die Reduktionsprodukte entsprechen denen des unsubstituierten Benzils (**1**).

Es sei noch erwähnt, daß 4-Brom-benzil (**4**, Br statt OCH<sub>3</sub>) durch H<sub>2</sub>S in Gegenwart von Piperidin erwartungsgemäß zu den beiden möglichen Hydroxyketonen und Monoketonen reduziert wird.

### Die Temperaturabhängigkeit der Reduktion

Bei 20° ist das Hydroxyketon **2** stabil und wird nicht weiter zum Monoketon **3** reduziert. Die Temperaturabhängigkeit der Reduktion von Benzil (**1**) mit H<sub>2</sub>S in DMF in Gegenwart eines *tertiären* Amins verdeutlicht Abbild. 3. Als Beispiel ist Pyridin gewählt.

Wie auch bei 20°, entsteht über einen weiten Temperaturbereich jeweils nur das Monoketon **3**. Das auch nicht in Spuren nachweisbare Benzoin (**2**) bildet sich demnach nur in Gegenwart eines primären oder sekundären Amins.

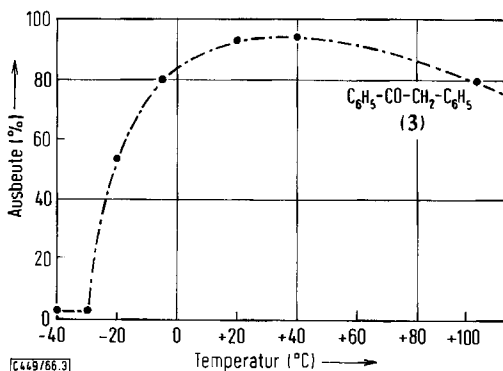


Abbildung 3. Temperaturabhängigkeit der Reduktion von Benzil (1) mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von Pyridin. Lösungsmittel DMF

Völlig anders ist die Temperaturabhängigkeit der Reduktion des Benzils (1) mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei Anwesenheit eines *primären oder sekundären Amins*. In Abbild. 4 ist der aus den Versuchsergebnissen mit Piperidin resultierende Kurvenverlauf wiedergegeben:

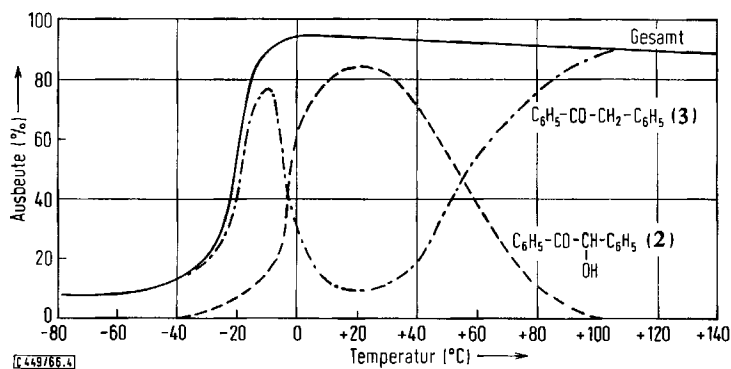
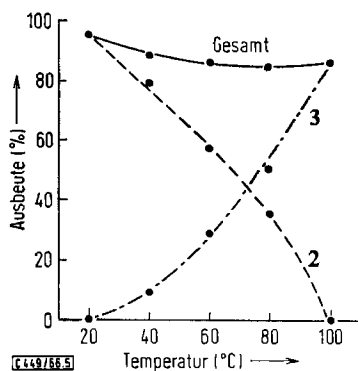


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Reduktion von Benzil (1) mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von Piperidin. Lösungsmittel DMF

Bei  $-78^\circ$  erhält man etwa 8% Monoketon 3, dessen Ausbeute, zunächst langsam dann rasch steigend, bei  $-10^\circ$  ein Maximum von etwa 80% erreicht. Ab etwa  $-30^\circ$  bildet sich merklich Benzoin (2), dessen Bildungstendenz immer größer wird und mit einem Ausbeutemaximum von etwa 85% bei  $+20^\circ$  das Monoketon 3 weitgehend überspielt hat. Dieser Kurvenverlauf ist der Bildungskurve<sup>5)</sup> geminaler Dithiole aus Monoketonen überraschend ähnlich.

Etwa ab  $20^\circ$  geht die Benzoinmenge in dem Maße zurück, wie sich Desoxybenzoin (3) neu bildet, das bei  $100^\circ$  nahezu ausschließlich vorliegt. Das bei  $20^\circ$  völlig stabile Hydroxyketon 2 wird offensichtlich bei höherer Temperatur zum Monoketon 3 reduziert. Den Beweis bringt Abbild. 5.



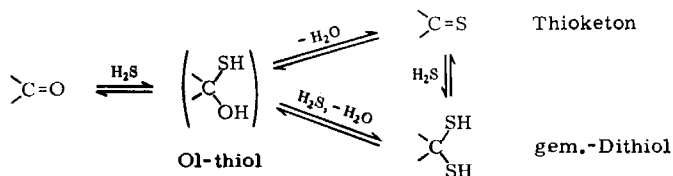
Abbild. 5. Reduktion von Benzoin (2) mit  $\text{H}_2\text{S}$  in Gegenwart von Piperidin. Lösungsmittel DMF

Hier wurde Benzoin (2) anstelle von Benzil (1) oberhalb  $20^\circ$  unter sonst gleichen Bedingungen mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Tatsächlich entsteht bei höherer Temperatur aus dem Hydroxyketon 2 das Monoketon 3. Der Kurvenverlauf ist dem der Abbild. 4 ab  $20^\circ$  vergleichbar.

### Diskussion des Mechanismus

Die Reduktion des Benzils (1) mit  $\text{H}_2\text{S}$  zu Benzoin (2) bzw. Desoxybenzoin (3) ist offenbar nach verschiedenen Mechanismen möglich.

Nach den Ergebnissen umfangreicher Untersuchungen unseres Arbeitskreises<sup>1,3-6)</sup> werden Monoketone unter vergleichbaren Bedingungen von  $\text{H}_2\text{S}$  nicht reduziert, sondern über das Ol-thiol in Thioketone bzw. geminale Dithiole umgewandelt. Dabei ist es belanglos, ob man in Gegenwart tertiärer oder sekundärer Amine arbeitet.



Lediglich Strukturtypen des Desoxybenzoin (3) werden nicht angegriffen in Übereinstimmung mit den hier mitgeteilten Befunden, wonach 3 Endprodukt der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Benzil (1) ist.

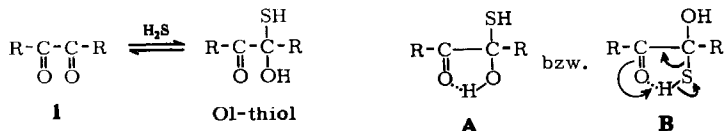
Die unter gleichen Bedingungen ablaufende glatte Reduktion der 1,2-Diketone kann daher nur eine Folge der  $\alpha$ -ständigen Carbonylgruppe sein.

*Desoxybenzoin (3) als Reduktionsprodukt:* Wie bei den Monoketonen addiert sich zweifellos auch beim Benzil (1) der Schwefelwasserstoff zunächst an eine CO-Gruppe

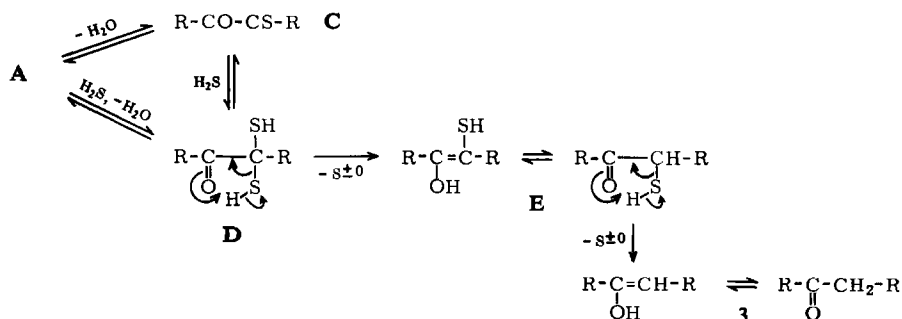
<sup>5)</sup> S. Bleisch und R. Mayer, Chem. Ber. 100, 93 (1967).

<sup>6)</sup> Vgl. J. Jentzsch, J. Fabian und R. Mayer, Chem. Ber. 95, 1764 (1962); R. Mayer, J. Morgenstern und J. Fabian, Angew. Chem. 76, 157 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 277 (1964).

zum Ol-thiol. Solche  $\text{H}_2\text{S}$ -Addukte wurden kürzlich bei einigen speziellen Aldehyden und Ketonen in Substanz gefaßt<sup>7)</sup>. Auch bei anderen nucleophilen Reaktionen an Benzilen (z. B. der Mercaptol-, Hydrazon- und Anilbildung) wird zunächst nur eine der beiden Carbonylgruppen angegriffen und die andere in der Regel erst unter viel drastischeren Bedingungen umgesetzt.



Da erfahrungsgemäß eine H-Brückenbindung einer OH-Gruppe mit einem Carbonyl wesentlich gegenüber der einer SH-Gruppe begünstigt ist, sollte sich bevorzugt **A** ausbilden und damit (siehe unten) die in **B** prinzipiell mögliche Spontanentschwefelung zum Hydroxyketon bei **A** gehemmt sein. Vielmehr wird es zur Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Ol-thiol **A** kommen ( $\rightarrow$  Thioketon **C**), bzw. das im Überschuß vorhandene  $\text{H}_2\text{S}$  wird unter Wasserabspaltung zum geminalen Dithiol **D** reagieren. Über die Gleichgewichte Ol-thiol, Thioketon und geminales Dithiol bei einfachen Ketonen vgl. l. c.<sup>5)</sup>.



Das geminale Dithiol **D** enthält aber jetzt wegen des Fehlens einer OH-Gruppe das schon in **B** aufgezeigte und für eine Spontanentschwefelung erforderliche Strukturelement: Es kommt unter Entschwefelung zur Ausbildung des  $\alpha$ -Mercapto-ketons **E**, das seinerseits — da wieder die in **B** bzw. **D** vorhandene Struktur gegeben ist — abermals durch Entschwefelung in das Monoketon **3** übergeht.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden wird bei substituierten Benzilen **1** die Carbonylgruppe mit der höchsten Aktivität von  $\text{H}_2\text{S}$  angegriffen und reduziert.

Die Reduktion beruht also letztlich auf der Anlagerung von  $\text{H}_2\text{S}$  und der Abspaltung von elementarem Schwefel. Dieser Entschwefelungs- und damit Reduktionsmechanismus steht in Einklang mit dem schon bekannten Befund<sup>8)</sup>, wonach  $\alpha$ -Mer-

<sup>7)</sup> Th. J. Wallace und A. Schriesheim, J. org. Chemistry 27, 1514 (1962).

<sup>8)</sup> F. Asinger, M. Thiel und E. Pallas, Liebigs Ann. Chem. 602, 37 (1957); F. Asinger und M. Thiel, Angew. Chem. 70, 667 (1958).



capto-ketone in Gegenwart von Basen zu den Monoketonen entschweifeln, und erklärt, weswegen ein einfaches Mercaptan oder das  $\text{H}_2\text{S}$ -Addukt eines Monoketons bzw. das davon abgeleitete Dithiol bzw. Thioketon *nicht* entschweifelt werden. Stets muß das der SH-Gruppe  $\beta$ -ständige C-Atom positiviert und in der Lage sein, das Bindungselektronenpaar der C-S-Bindung zu übernehmen. Die der SH-Gruppe benachbarte CO-Gruppierung ist durch ähnliche Strukturelemente ersetzbar. Wir berichten über dieses allgemeine Entschweiflungsprinzip gesondert.

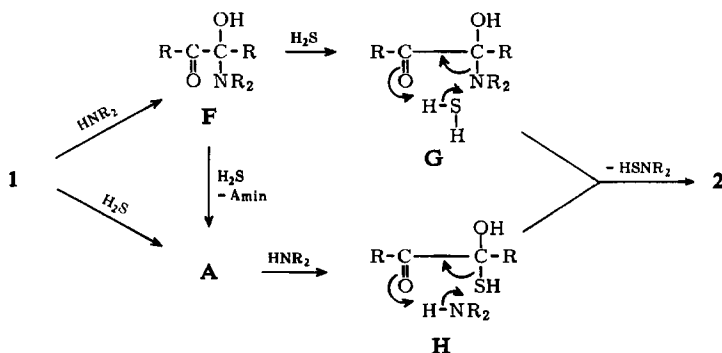
Für die oben aufgezeigte Spontanentschweiflung der Typen D und E ist eine hohe Polarität des Lösungsmittels (DMSO, DMF) oder die Gegenwart einer Base erforderlich. Sowohl primäre, sekundäre, tertiäre und sterisch gehinderte Amine als auch anorganische Basen sind brauchbar und ergeben Desoxybenzoin (3).

Wie eingangs festgestellt wurde, ist Piperidin für die Bildung von Benzoin (2) in molarer Menge erforderlich. Eine Erhöhung der Aminkonzentration wird daher in erster Linie die Bildung von 2, nicht aber die von 3 begünstigen. Entsteht neben 3 kein Konkurrenzprodukt, wie bei Einsatz von *N*-Methyl-piperidin, kann sich eine erhöhte Aminkonzentration nur durch eine Umsatzsteigerung in Richtung 3 bemerkbar machen, wie das experimentell auch eindeutig festzustellen war.

Daß das Amin als Schwefelfänger wirkt, war im Falle des *N*-Methyl-dicyclohexylamins direkt nachzuweisen: Es gelang, ein während der Reaktion entstandenes orange-farbenes Produkt vom Zers.-P.  $118^\circ$  abzufangen und als *N*-Methyl-dicyclohexylamin-hydrooctasulfid ( $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{S}_8$ ) zu identifizieren<sup>1)</sup>. Diese Verbindung verhält sich wie die schon bekannten<sup>9)</sup> Wasserstoffpolysulfide  $[(\text{Amin})_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_x]$ , ist auch aus dem Amin selbst mit Schwefel und Schwefelwasserstoff in Dioxan darstellbar und wird von Mineralsäuren unter Schwefelabscheidung zersetzt. Da Amine geringer Basizität keine isolierbaren Polysulfide bilden, wird verständlich, weshalb z. B. bei Verwendung von Pyridin während der Reduktion Schwefel auskristallisierte, dagegen sich bei Aminen hoher Basizität tieffarbige Lösungen oder bei inerten Lösungsmitteln farbige halb feste Niederschläge bildeten, die beim Ansäuern unter Schwefelabscheidung und  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung farblos wurden.

*Benzoin (2) als Reduktionsprodukt:* Die eben aufgezeigte Bildung des Ol-thiols A und dessen Weiterreaktion zum geminalen Dithiol D sollte prinzipiell auch in Gegenwart primärer oder sekundärer Amine möglich sein und damit zwangsläufig eine Entschweiflung über E zu 3 eintreten. Nach den experimentellen Befunden entsteht tatsächlich bei der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  auf Benzil (1) in Gegenwart dieser Amine neben dem Hydroxyketon 2 auch das Monoketon 3. Offensichtlich wird aber dieser Weg in Anwesenheit primärer oder sekundärer Amine von einer anderen Reaktionsfolge überspielt, die letztlich zu 2 als Hauptprodukt führt. Am Beispiel eines sekundären Amins sei dies erläutert: Um das Diketon 1 konkurrieren Schwefelwasserstoff und das Amin. Unterschiedlich zum tertiären vermag sich aber das sekundäre Amin — wenn es nucleophil genug und sterisch nicht gehindert ist — bleibend zum Aminoalkohol F zu addieren:

<sup>9)</sup> H. Krebs, E. F. Weber und H. Balters, Z. anorg. Chem. 275, 147 (1954); H. Krebs und K.-H. Müller, ebenda 281, 187 (1955).



Dieser kann  $\text{H}_2\text{S}$  aufnehmen und entweder **A** ausbilden oder aber, was in **G** angedeutet ist, das Amin abspalten und damit **1** bzw. **F** zu Benzoin (**2**) reduzieren. Auch vom Ol-thiol **A** führt in Gegenwart eines primären oder sekundärenamins ein direkter Weg zum Hydroxyketon **2**, der in der Formelreihe durch **H** wiedergegeben ist. Ein tertiäres Amin ist zu dieser „Umorientierung“ von **A**, die letztlich zur direkten Entschwefelung führt ( $\rightarrow$  **2**), naturgemäß nicht befähigt.

Abschließend sei vermerkt, daß wir bei der Interpretation der Benzil-Reduktion mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $20^\circ$  bewußt keinen Radikalmechanismus postulieren. Für einen radikalischen Ablauf gibt es keinerlei Hinweis. Weder in Gemischen von Benzil (**1**) und Aminen mit oder ohne Lösungsmittel, noch in den direkten Reaktionsgemischen mit  $\text{H}_2\text{S}$  konnte das Benzil-Anionradikal, dessen ESR-Spektrum bekannt ist<sup>10</sup>, ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ferner sind Radikalinhibitoren ohne Einfluß auf die Reaktion, die Amine nicht durch  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Salze zu ersetzen und Dimere eines denkbaren Amin-Radikals (z. B. Bipiperidyl) auch nicht in Spuren vorhanden. Über Einzelheiten vgl. l. c.<sup>1)</sup>.

### Beschreibung der Versuche

Die verwendeten Amine und Lösungsmittel waren gaschromatographisch rein und wasserfrei.

Die quantitative Zusammensetzung der Reduktionsprodukte wurde IR-spektroskopisch ermittelt, wobei als Bezugsbande für Benzoin (**2**)  $517/\text{cm}$  und für Desoxybenzoin (**3**)  $568/\text{cm}$  diente. Zur Auswertung trug man die aus Gemischen von **2** und **3** bekannter Zusammensetzung erhaltenen IR-Maxima graphisch über dem %-Gehalt an **2** und **3** auf und bestimmte den prozentualen Gehalt der Reduktionsprodukte durch Vergleich. Fehler:  $\pm 5\%$ .

Zudem wurden die Reaktionsgemische dünn-schichtchromatographisch meist über die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone charakterisiert (Laufmittel: Benzol) und in der Regel auch präparativ aufgearbeitet. Über Einzelheiten vgl. l. c.<sup>1)</sup>.

**Abhängigkeit vom Lösungsmittel:** Man löste genau 4.20 g (0.02 Mol) Benzil (**1**) in x cm Lösungsmittel und versetzte mit genau 0.04 Mol Amin. Bei  $20^\circ$  leitete man 4 Stdn.  $\text{H}_2\text{S}$  ein, unterbrach die Reaktion durch Ansäuern mit verd. Salzsäure und überführte den getrockneten Niederschlag quantitativ in ein Meßkölbchen, das man bis zur Eichmarke mit Chloroform p. a. auffüllte. Auswertung: IR-spektroskopisch. Ergebnisse siehe Tab. 1.

<sup>10)</sup> R. Dehl und G. K. Fraenkel, J. chem. Physics **39**, 1793 (1963).

*Einfluß der Struktur und Menge des Amins:* Wie vorstehend in 60 ccm Dioxan bzw. 70 ccm Acetonitril. Ergebnisse: Tab. 2 und 3, Abbild. 1 und 2.

*Temperaturabhängigkeit der Reduktion:* 0.02 Mol *Benzil* (1) löste man in 60 ccm (bzw. 100 ccm bei Temperaturen von  $-80$  bis  $+10^{\circ}$ ) gereinigtem DMF, versetzte mit 0.1 Mol *Piperidin* bzw. *Pyridin* und ließ 4 Stdn. bei verschiedenen Temperaturen  $H_2S$  einwirken. Man verwendete DMF anstelle des Dioxans, um ein Ausfrieren der Substanz bei tiefen Temperaturen zu vermeiden. Parallelversuche in Dioxan bestätigten aber die in DMF erhaltenen Ergebnisse (Abbild. 3 und 4).

*Reduktion von Benzoin (2):* In eine Lösung von 0.02 Mol 2 in 70 ccm DMF leitete man bei verschiedenen Temperaturen in Anwesenheit von 0.10 Mol *Piperidin* 4 Stdn.  $H_2S$  ein. Auswertung: IR-spektroskopisch. Ergebnisse siehe Abbild. 5.

*Ersatz des Amins durch andere Basen*

a) Durch Reaktion von 0.02 Mol *Benzil* (1) und 1.6 g (0.04 Mol) *NaOH* in 120 ccm Methanol mit  $H_2S$  resultierte nach 4 Stdn. ein quantitativer Umsatz zu 3.9 g *Desoxybenzoin* (3).

b) Eine methanolische Lösung von *NaSH*, hergestellt aus 0.04 Mol Natriummethylat und  $H_2S$  in Methanol, ließ man 24 Stdn. auf 0.02 Mol 1 einwirken. Es erfolgte quantitativer Umsatz zu 3.9 g 3.

*Substituenteneinfluß:* Eine Lösung von 0.01 Mol der in Tab. 4 aufgeführten und nach bekannten Verfahren synthetisierten<sup>1)</sup> 4,4'-disubstituierten bzw. 4-substituierten *Benzile* in DMF behandelte man nach Zugabe von 0.02 Mol *Pyridin* bzw. *Piperidin* bei  $20^{\circ}$  4 Stdn. mit  $H_2S$  und saugte nach dem Ansäuern das feste Reaktionsprodukt ab. Zur Charakterisierung trennte man die vom Reaktionsgemisch hergestellten 2,4-Dinitro-phenylhydrazone dünn-schichtchromatographisch an Kieselgel unter Verwendung folgender Laufmittel:

Benzol: bei 4,4'-disubstituierten Benzilen mit  $R = OCH_3, CH_3, Br, H$ .

Benzol/Hexan (9 : 1): bei  $R = OH, C_6H_5, Cl$ .

Benzol/Petroläther (8 : 6): bei 4-Brom-Benzil.

Benzol/Essigester (95 : 5): bei 4-Brom-benzoinen.

Bei einheitlichen Reaktionsprodukten dienten Schmp., Misch-Schmp. und Analyse zur eindeutigen Charakterisierung. Nähere Einzelheiten l. c.<sup>1)</sup> Ergebnisse: Tab. 4 und Seite 1405.

Die Dinitrophenylhydrazone der Reaktionsprodukte von 4-Methoxy-Benzil (4) ließen sich nicht dünn-schichtchromatographisch trennen. Dagegen brachte die aufsteigende Papierchromatographie auf Schleicher & Schüll-Papier mit Cyclohexan als Laufmittel eine befriedigende Auftrennung. Die Farbe der Flecke wurde durch Besprühen mit 10-proz. äthanolischer *NaOH*-Lösung verstärkt.