

Über den Einsatz von Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfiden in die Willgerodt—Kindler-Reaktion

Zur Kenntnis der Willgerodt—Kindler-Reaktion, 2. Mitt.¹

Von

F. Asinger und K. Halcour²

Aus dem Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 6. September 1963)

Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide ließen sich mit guten Ausbeuten, doch jeweils nur in Teilumsätzen, durch *Willgerodt—Kindler*-Reaktion und anschließende Hydrolyse im sauren Medium in Phenylalkylcarbonsäuren überführen. Beim Einsatz von Acetophenon bzw. Propiophenon unter den gleichen Reaktionsbedingungen treten diese Di- und Polysulfide nicht auf. Daraus wird geschlossen, daß Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- oder -polysulfide keine Zwischenprodukte bei der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion sind.

Der Verlauf der *Willgerodt*-Reaktion³ ist bei Arylalkylketonen dadurch gekennzeichnet, daß die Oxogruppe zur Methylengruppe reduziert wird, während die endständige Methylgruppe gleichzeitig in die Carboxylgruppe übergeht. Sie wird in ihrer Modifikation nach *Kindler* so ausgeführt, daß man ein aus Arylalkylketon, primären oder sekundären Aminen und elementarem Schwefel bestehendes Gemisch längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es entsteht das entsprechende Phenylalkylcarbonsäurethioamid, das durch anschließende Hydrolyse im sauren Medium in die Carbonsäure übergeführt werden kann.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus — in den letzten 20 Jahren in zahlreichen Beiträgen behandelt — verlangt die Beantwortung dreier Fragen: auf welche Weise wird die Oxogruppe zu —CH₂—

¹ 1. Mitt.: Mh. Chem. **94**, 1029 (1963).

² Teil der Dissertation *K. Halcour*, T. H. Aachen, 1961.

³ *M. Carmack* und *M. A. Spielmann*, Org. Reactions **3**, S. 83; New York 1946.

reduziert, wie verläuft die Wanderung einer funktionellen Gruppe längs der Alkylkette und wie kommt es zur Oxydation der endständigen CH_3 -Gruppe.

Bei der Reaktion aliphatischer Ketone mit H_2S und elementarem Schwefel in Gegenwart von NH_3 , insbesondere aber von prim. oder sek. Aminen, fanden wir vor einiger Zeit, daß sich bereits bei 0° 1,2,4-Trithiolane bilden und der Sauerstoff des Ketons als Wasser ausgeschieden wird⁴.

Wir prüften, ob die Trithiolanbildung eine Zwischenstufe bei der Reduktion der Carbonylgruppe im Verlauf der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion ist. Zu diesem Zweck wurden Arylalkylketone, wie Acetophenon oder Propiophenon, in die Trithiolansynthese eingesetzt.

In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß dabei ausschließlich offenkettige Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- oder -polysulfide entstehen¹, womit die Frage aufgeworfen war, ob derartige Polysulfide unter den Bedingungen der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion in Phenylalkylthiocarbonsäureamide übergehen können.

Bei dem Einsatz der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- oder -polysulfide in die *Willgerodt—Kindler*-Reaktion, also beim mehrstündigen Erhitzen mit Aminen und Schwefel auf über 100° , werden nach saurer Hydrolyse der Reaktionsprodukte Phenylalkylcarbonsäure und beträchtliche Mengen unumgesetztes bzw. während der Reaktion aufgeschwefeltes Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfid erhalten. Diese können bei wiederholtem Einsatz in die *Willgerodt—Kindler*-Reaktion zum größten Teil gleichfalls in Phenylalkylcarbonsäure übergeführt werden.

Daß bei Einsatz der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide in die *Willgerodt—Kindler*-Reaktion nur Teilumsätze erzielt werden können, läßt — in Verbindung mit der Tatsache, daß mit Arylalkylketonen als Ausgangsmaterial unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen derartige Polysulfide in keinem Falle als Nebenprodukte auftreten — nur den Schluß zu, daß Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- und -polysulfide *keine* Zwischenprodukte der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion sind.

Für die Bildung der Di- und Polysulfide aus Arylalkylketonen ist neben Amin oder Ammoniak und Schwefel die Anwesenheit von viel H_2S unbedingt erforderlich. Gerade diese Reaktionsbedingung ist aber bei der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion nicht gegeben, und die gesamten Ergebnisse zeigen, daß viel H_2S inhibierend auf den Ablauf der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion mit Arylalkylketonen wirken muß.

Bei dem Einsatz der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfide wurden die Schwefel- und Aminzusätze und der Einfluß von Temperatur und Reak-

⁴ F. Asinger, M. Thiel, G. Lipfert, R. E. Pleßmann und J. Mennig, *Angew. Chem.* **70**, 372 (1958). F. Asinger, M. Thiel und G. Lipfert, *Ann. Chem.* **627**, 195 (1959).

Tabelle 1. Phenylalkylcarbonsäuren und Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide durch Umsetzung von Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-disulfid (I) oder Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-disulfid (IV) mit Butylamin (BA) oder Morpholin (Mo) und Schwefel bzw. H₂S sowie anschließende Hydrolyse des Reaktionsproduktes

Nr.	Disulfid Mol	S g-Ät.	Amin Mol	Reaktions- temp. zeit		Phenyllessig- säure [bzw. -propion- säure] %*	Bis-[1-phenyl- alkyl-(1)]-poly- sulfid %**	n_D^{20}
				° C	Stdn.			
1	0,1 I	0,4	0,4 Mo	20	4	—	102	1,622
2	0,1 I	0,6	0,2 Mo	90	7,5	25	100	1,674
3	0,1 I	0,6	0,2 Mo	130	1	28	93	1,669
4	0,1 I	0,4	0,4 Mo	130	1	20	80	1,631
5	0,1 I	0,4	0,4 Mo	130	4	63	52	1,650
6	0,1 I	0,2	0,1 Mo	130	3	30	100	1,660
7	0,1 I	0,4	0,4 BA	20	4	—	110	1,635
8	0,1 I	0,6	0,2 BA	90	7,5	6	103	1,664
9	0,1 I	0,4	0,4 BA	130	1	—	95	1,624
10	0,1 I	0,6	0,4 BA	130	4	30	84	1,650
11	0,1 I	—	0,4 Mo	130	4	keine Reaktion		
12	0,1 I	—	0,1 Mo	130	4	„	„	
13	0,1 I	—	0,4 BA	130	4	„	„	
14	0,1 I	H ₂ S	0,4 Mo	130	4	„	„	
15	0,1 I	H ₂ S	0,4 BA	130	4	„	„	
16	0,1 IV	0,4	0,4 Mo	20	4	—	104	1,603
17	0,1 IV	0,6	0,2 Mo	130	1	[30]	89	1,660
18	0,1 IV	0,4	0,4 Mo	130	4	[66]	47	1,651
19	0,1 IV	0,4	0,4 BA	20	4	—	106	1,609
20	0,1 IV	0,6	0,2 BA	130	1	[7]	93	1,630
21	0,1 IV	0,4	0,4 BA	130	4	[14]	82	1,615
22	0,1 IV	—	0,4 Mo	130	4	keine Reaktion		
23	0,1 IV	—	0,4 BA	130	4	„	„	
24	0,1 IV	H ₂ S	0,4 Mo	130	4	„	„	
25	0,1 IV	H ₂ S	0,4 BA	130	4	„	„	

* Ausbeute an Rohprodukt, bezogen auf eingesetztes I bzw. IV.

** Gew.%, bezogen auf Disulfid (= 100%).

tionsdauer studiert. Als Amine wurden *n*-Butylamin und Morpholin benutzt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Disulfide bilden neben dem jeweiligen Reaktionsprodukt der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion (nach Hydrolyse: Phenyllessigsäure bzw. Phenylpropionsäure) stets durch Aufschwefelung eine gewisse Menge Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfid. Es handelt sich um lineare Polysulfide, wie durch Analyse, Vergleich der physikalischen Daten sowie der IR- und UV-Spektren, durch die Reduktion mit Lithiumalanat zu Mercaptanen und durch chlorolytischen Abbau sichergestellt werden konnte¹.

Tabelle 2. Analysenwerte der Polysulfid-Gemische zu Tab. 1

Nr.	% C	% H	% S	Mol.-Gew.*
1	67,71	6,15	25,92	281
2	54,04	5,12	40,78	330
3	54,98	5,23	39,64	323
4	63,21	5,97	30,73	288
5	58,22	5,52	36,13	304
6	56,68	5,36	37,89	320
7	62,72	6,08	31,24	298
8	56,02	5,31	38,51	324
9	65,47	6,18	28,32	276
10	58,83	5,58	35,50	309
16	67,90	6,95	25,19	300
17	54,71	5,59	39,29	379
18	56,03	5,75	38,21	361
19	65,86	6,75	26,87	315
20	60,73	6,26	32,83	330
21	64,90	6,62	28,50	314
Berechnete Werte:				
I	70,03	6,61	23,37	274,4
II	62,70	5,93	31,39	306,5
III	56,76	5,37	37,88	338,6
IV	71,47	7,33	21,20	302,5
V	64,61	6,63	28,76	334,6
VI	58,97	6,05	34,99	366,6

* In Benzol bestimmt.

I = Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-disulfid, $C_{16}H_{18}S_2$; II = Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-trisulfid, $C_{16}H_{18}S_3$;
 III = Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-tetrasulfid, $C_{16}H_{18}S_4$; IV = Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-disulfid, $C_{18}H_{22}S_2$;
 V = Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-trisulfid, $C_{18}H_{22}S_3$; VI = Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-tetrasulfid, $C_{18}H_{22}S_4$.

Zusatz von Schwefel unter Verwendung von Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfid als Ausgangsmaterial ist zum Ablauf der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion unbedingt erforderlich, da die linearen Disulfide mit Amin allein oder mit Amin und H_2S nicht reagieren. Steigender Schwefelzusatz erhöht die Carbonsäureausbeute.

Bei Einsatz der Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide in die Reaktion ist ein Zusatz von Schwefel nicht unbedingt erforderlich; die Reaktion tritt durch Erhitzen mit Morpholin allein ein, jedoch wirkt ein Schwefelzusatz ausbeutesteigernd (vgl. Tab. 3, Nr. 3 und 15).

n-Butylamin ist für die Reaktion nicht so gut geeignet wie Morpholin; seine Verwendung führt in der Hauptsache zu höher geschwefelten linearen Polysulfiden. Ein Zusatz von Wasser, das beim Einsatz von Arylalkylketonen in die *Willgerodt—Kindler*-Reaktion entsteht, wirkt ausbeutesteigernd (vgl. Tab. 3, Nr. 5 und 8).

Tabelle 3. Phenylalkylcarbonsäuren und höher geschwefelte Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfide durch Umsetzung von Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-polysulfid (A) oder Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-polysulfid (B) mit Morpholin und Schwefel bei 130° sowie anschließende saure Hydrolyse des Reaktionsproduktes

Nr.	Polysulfid Mol (S-Kettenlänge)	S _n g-Atom	Morpholin Mol	Reakt.- Zeit Std.	Phenyllessig- säure bzw. [-propion- säure] %*	Bis-[(1-phenyl- alkyl-(1)]-poly- sulfid %**	n _D ²⁰
1	0,1 A (2—3)	0,4	0,4	4	62	55	1,656
2	0,1 A (3)	0,4	0,4	4	65	21	1,666
3	0,1 A (3)	—	0,4	4	43	65	1,624
4	0,1 A*** (3)	0,4	0,4	4	67	47	1,660
5	0,1 A (3)						
	+ 0,2 H ₂ O	0,4	0,4	4	80	20	1,653
6	0,1 A (4)	0,4	0,4	4	65	40	1,669
7	0,1 A (4)	—	0,4	4	52	39	1,636
8	0,1 A (4)						
	+ 0,2 H ₂ O	0,4	0,4	4	85	44	1,662
9	0,1 A (4)	0,4	0,4	4	72	40	1,668
10	0,1 A (4)	0,4	0,4	8	82	12	Teer
11	0,1 A (4)	0,4	0,4	12	89	10	Teer
12	0,1 A (4—5)	0,4	0,4	4	76	30	1,670
13	0,1 B (3)	0,25	0,2	2	[20]	79	1,634
14	0,1 B (3)	0,4	0,4	4	[47]	62	1,644
15	0,1 B (3)	0,15	0,13	6	[33]	91	1,636
16	0,1 B (2—3)	0,4	0,4	4	[40]	74	1,641
17	0,1 B (3)	—	0,4	4	[25]	75	1,630
18	0,1 B*** (3)	0,4	0,4	4	[45]	64	1,643

* Ausb. an Rohprodukt, bez. auf eingesetztes A bzw. B.

** Gew.%, bezogen auf Disulfid (= 100%).

*** Bei den Versuchen Nr. 4 und 18 wurde Polysulfid eingesetzt, das beim Einsatz von Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-disulfid I bzw. IV in der Willgerodt—Kindler-Reaktion angefallen war.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte:

Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-disulfid (I): aus Acetophenon, Ammoniak und Schwefelwasserstoff¹.

Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-disulfid (IV): aus Propiophenon, Ammoniak und Schwefelwasserstoff¹.

Bis-[1-phenyläthyl-(1)]-polysulfid: aus Acetophenon, *n*-Butylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefel¹.

Bis-[1-phenylpropyl-(1)]-polysulfid: aus Propiophenon, *n*-Butylamin, Schwefelwasserstoff und Schwefel¹.

Umsetzung von Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-di- oder -polysulfiden bzw. Acetophenon oder Propiophenon mit Aminen, Schwefel und ggf. Schwefelwasserstoff

Allgemeine Vorschrift:

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und ggf. Gaseinleitungsrohr ausgerüsteten Kolben, der in das Bad eines Thermostaten eintaucht, werden

Tabelle 4. Analysenwerte der Polysulfid-Gemische zu Tab. 3

Nr.	% C	% H	% S	Mol.-Gew.*
1	56,97	5,36	37,48	312
2	54,96	5,21	39,68	322
3	65,46	6,21	28,29	277
4	56,79	5,41	37,77	317
5	57,19	5,43	37,39	311
6	54,58	5,20	39,98	328
7	62,01	5,87	32,10	285
8	55,54	5,28	39,09	331
9	54,52	5,18	40,19	333
12	54,03	5,11	40,76	329
13	59,59	6,16	33,89	336
14	57,89	5,94	36,18	352
15	59,42	6,10	34,42	341
16	58,98	6,05	34,91	339
17	60,69	6,30	32,83	325
18	57,91	5,93	36,10	349

* In Benzol bestimmt.

Tabelle 5. Phenylessigsäure bzw. Phenylpropionsäure durch 4stdg. Umsetzung von Acetophenon (Ap) bzw. Propiophenon (Pp) mit Morpholin (Mo) oder *n*-Butylamin (BA) und Schwefel bei 130° sowie anschließende saure Hydrolyse der Reaktionsprodukte

Nr.	Keton Mol	S g-Atom	Amin Mol	Phenylessigsäure (bzw. Phenylpropionsäure) % d. Th.
1	1 Ap	2	2 Mo	84
2	1 Ap	2	2 BA	51
3	1 Ap	2	1 Mo + 1 BA	80
4	1 Pp	2	2 Mo	[60]
5	1 Pp	2	2 BA	[41]

das Di- oder Polysulfid bzw. Acetophenon oder Propiophenon, Amin und Schwefel gegeben sowie H₂S eingeleitet. Unter Rühren wird die Mischung eine bestimmte Zeit unter Rückfluß erhitzt und danach erkalten gelassen.

Das Reaktionsgemisch wird mit der doppelten Menge CHCl₃ verdünnt, nacheinander mit H₂O, verd. HCl und nochmals mit H₂O gewaschen und CHCl₃ im Vak. abgetrieben. Den Rückstand erhitzt man 5 Stdn. mit dem

5fachen Volumen 50proz. H_2SO_4 unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird dreimal mit je $\frac{1}{5}$ des Lösungsvolumens Äther extrahiert. Man schüttelt die vereinigten äther. Auszüge zweimal mit je $\frac{1}{4}$ ihres Volumens 10proz. NaOH und trennt die Schichten. Die äther. Phase wäscht man mit wäßriger Ammoniumhydrogensulfidlösung und anschließend mit H_2O , trocknet über Na_2SO_4 und destilliert den Äther ab, wobei man am Ende im Wasserstrahlvak. arbeitet. Der aus Bis-[1-phenylalkyl-(1)]-polysulfid bestehende Rückstand wird ausgewogen.

Die alkalische Phase wird mit 10proz. H_2SO_4 angesäuert und dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen des äther. Extraktes vertreibt man das Lösungsmittel und kristallisiert den aus Phenylelessigsäure bzw. Phenylpropionsäure bestehenden Rückstand aus Wasser. Die Identifizierung erfolgt durch Mischschmp. mit authent. Material (Phenylelessigsäure: Schmp. $76-77^\circ$; β -Phenylpropionsäure: Schmp. $46-47^\circ$).

Versuchsbedingungen, Reaktionsprodukte und Analysen siehe Tab. 1—5.