

482. O. Hinsberg: Darstellung und Konstitution von Sulfoxyden und Disulfoxyden.

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Bekanntlich gehen die organischen Sulfide von der Formel $R.S.R$, in einzelnen Fällen durch direkte Oxydation mit Salpetersäure¹⁾ in Sulfoxyde $R.SO.R$ über.

Es ist daher nichts prinzipiell Neues, wenn in der folgenden Abhandlung der Nachweis geliefert wird, daß sich Sulfide, anscheinend ganz allgemein, durch Wasserstoffsuperoxyd in Sulfoxyde überführen lassen.

Wichtiger und von einiger theoretischer Bedeutung ist dagegen die Beobachtung, daß die Disulfide $R.S.S.R$ bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte zwei Sauerstoffatome aufnehmen und dabei in Verbindungen übergehen, welche mit den bisher nur auf indirektem Wege darstellbaren²⁾ Disulfoxyden identisch sind.

Auch diese Reaktion ist eine allgemein anwendbare. Sie wurde geprüft am Benzylidisulfid, Phenylidisulfid und β -Naphthylidisulfid, welche glatt in die zugehörigen Disulfoxyde verwandelt werden.

Ein weiteres Disulfid, das *p,p*-Dithioacetanilid, nimmt bei der Einwirkung von verdünntem Wasserstoffperoxyd nur 1 Atom Sauerstoff auf und liefert ein Sulfoxydsulfid von der Formel $CH_3.CO.NH.C_6H_4.S.SO.C_6H_4.NH.COCH_3$. Letztere Verbindung, sowie das Produkt aus β -Naphthylidisulfid sollen in einer späteren Abhandlung eingehender beschrieben werden.

Zur Konstitution der Disulfoxyde.

Für die sogenannten Disulfoxyde stehen die beiden folgenden Formeln zur Diskussion:



von denen in den Lehrbüchern meistens der zweiten der Vorzug gegeben wird.

Es wird nun leicht, mit Hilfe der eben geschilderten Reaktion zwischen den zwei Formeln zu entscheiden.

Zunächst ist zu bemerken, daß der zweiwertige Schwefel der Sulfide durch Wasserstoffsuperoxyd, wenigstens bei Zimmertemperatur,

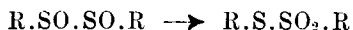
¹⁾ z. B. Benzylsulfid. Märcker, Ann d. Chem. 136, 89.

²⁾ Durch Kochen von Sulfinsäuren mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren.

nur bis zur SO-Gruppe oxydiert wird, denn die verschiedenen Oxydationsversuche ergaben, auch wenn das Peroxyd im Überschuß vorhanden war, stets nur Sulfoxyde, aber keine Sulfone.

Es ist daher unzweifelhaft, daß die Disulfide durch das Reagens gleichfalls zunächst in Gebilde mit 4-wertigem Schwefel übergeführt werden, d. h. daß den Oxydationsprodukten die Formel $R.SO.SO.R$ zukommt.

Diese primär entstehenden Produkte könnten nun aber im Augenblick des Entstehens im Sinne der Gleichung



umgelagert werden.

Die Chemie des Schwefels liefert jedoch keine Gründe, welche dafür sprechen, daß die Gruppe $.SO.SO.$ labiler Natur ist. Im Gegenteil: die Sulfoxydgruppe setzt der weiteren Aufnahme von Sauerstoff, wie wir eben gesehen haben, einen gewissen Widerstand entgegen, der erst durch sehr energisch wirkende Oxydationsmittel wie Permanganat überwunden wird; es ist daher anzunehmen, daß auch dem Übergang der Gruppe $SO.SO$ in $S.SO_2$ Widerstand entgegengesetzt wird, mit anderen Worten, daß die erstere Gruppe durchaus stabil ist. Die Disulfoxyde hätten also die ihrem Namen entsprechende Formel I.

Eine andere Frage ist es, ob sich die Disulfoxyde nicht durch umlagernde Mittel in die Thioester der Formel II überführen lassen; hierbei wäre zunächst an die Einwirkung von Alkali zu denken, welches bekanntlich das dem Benzoldisulfoxyd analoge Benzil unter Sauerstoffwanderung in Benzilsäure verwandelt.

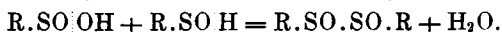
Kocht man Disulfoxyde in alkoholischer Lösung mit Alkali, so entsteht, wie schon länger bekannt ist, und wie ich beim Benzylidisulfoxyd noch besonders konstatiert habe, reichliche Mengen von Disulfiden. Die auf den ersten Blick schwer verständliche Reaktion läßt sich am einfachsten erklären, wenn man annimmt, daß durch die Wirkung des Alkalis die hier besprochene Umlagerung wirklich stattfindet, daß aber die entstehenden wenig beständigen Thioester weiter unter Bildung von Disulfiden und anderen Produkten verändert werden.



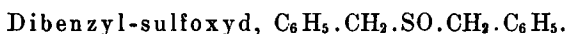
Die Ester der Mercaptane sind nämlich im allgemeinen keine sehr stabilen Verbindungen und zeigen eine gewisse Neigung, bei ihrem Zerfall Disulfide zu bilden ¹⁾.

¹⁾ So werden beim Umkrystallisieren des Diacetyl-aminophenylmercaptans, $CH_3CO.NH.C_6H_4.S.COCH_3$, aus heißem Wasser stets kleine Mengen von Dithioacetanilid, $CH_3CO.NH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH.COCH_3$, erhalten.

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich das Entstehen der Disulfoxyde beim Kochen von Sulfinsäuren mit verdünnten Mineralsäuren auf die intermediäre Bildung von Verbindungen vom Typus $R.SOH$ zurückgeführt, welche mit unveränderter Sulfinsäure weiter reagieren; die Reaktion kann jetzt wie folgt noch näher präzisiert werden.

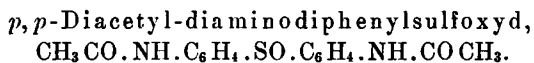


Ich bemerke noch, daß sich Fromm und de Seixas Palma²⁾ vor einiger Zeit ebenfalls gegen die Thioester-Formel, dagegen nur bedingt für die Formulierung I ausgesprochen haben.



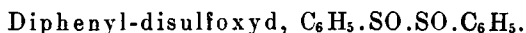
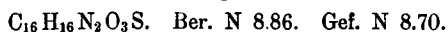
Löst man Benzylsulfid in Eisessig und fügt dann in der Kälte etwas mehr wie die berechnete Menge 30-prozentiger Wasserstoffperoxydlösung hinzu, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark.

Nach 12-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaktion beendet. Man fällt das gebildete Sulfoxyd mit Wasser aus, wäscht sorgfältig mit Wasser und trocknet im Exsiccator. Die so erhaltene Verbindung zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt 133° . Höhere Oxydationsprodukte, namentlich Dibenzylsulfon, konnten auch nicht spurenweise nachgewiesen werden.



Die Acetylverbindung des Merzchen Thioanilins vom Schmp. 216° wird in kalter Eisessiglösung mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (1 Mol.-Gew.) versetzt. Nach 12-stündigem Stehen fällt man das gebildete Sulfoxyd, das zum Teil auskrystallisiert ist, mit Wasser völlig aus und krystallisiert es wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Man erhält die Verbindung so in kleinen Blättchen, welche bei 278° schmelzen und sich einige Grad höher unter Gasentwicklung zersetzen. Sie ist mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Äther.

Zur Analyse wurde bei 100° getrocknet.



Man fügt zu einer kalten Auflösung von Phenyldisulfid in Eisessig 3-prozentiges Wasserstoffsuperoxyd in nicht zu großem Überschuß (etwa 2.5 Mol.-Gew.). Hierbei wird ein Teil des Disulfids als

¹⁾ Diese Berichte **36**, 109 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 3310 [1906].

feines Pulver ausgefällt. Man läßt nun unter zeitweiligem Umschütteln so lange bei Zimmertemperatur stehen, bis alles in Lösung gegangen ist, wozu bei kleinen Mengen (einige Gramm) 4—5 Tage nötig sind. Dann wird das Reaktionsprodukt mit Wasser und Kochsalz gefällt und durch Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt das Disulfoxyd zunächst ölig, aber nach einiger Zeit erstarrt es. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol; das erhaltene Produkt zeigt alle Eigenschaften des bisher bekannten Diphenyldisulfoxyds.

Dibenzyl-disulfoxyd, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

10 g Benzyldisulfid (α -Verbindung) werden in der 6—8-fachen Menge Eisessig heiß gelöst, worauf man die Flüssigkeit rasch abkühlt, um möglichst kleine Krystalle zu erzielen. Sodann fügt man 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd in geringem Überschuß (2.3 Mol.-Gew.) hinzu und läßt die Mischung zunächst 24 Stunden lang in Eiswasser, dann bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschwenken stehen. Nach einigen Tagen ist eine klare Lösung entstanden, aus der sich nach weiteren zwei Tagen die glänzenden Prismen des Benzyldisulfoxyds fast vollständig abgeschieden haben. Das Rohprodukt wird auf dem Filter mit verdünntem Alkohol und Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und schließlich einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene Dibenzyl-disulfoxyd zeigt die von seinen Entdeckern Fromm und de Seixas Palma¹⁾ angegebenen Eigenschaften; hinzugefügt mag werden, daß sich beim Kochen der Verbindung mit Wasser ein schwach lauchartiger Geruch bemerkbar macht.

Die Ausbeuten sind nach der beschriebenen Methode sehr zufriedenstellend. Die essigsauen und alkoholischen Mutterlaugen enthalten außer etwas Disulfoxyd kleine Mengen einer niedriger schmelzenden Verbindung, die noch nicht näher untersucht worden ist.

Freiburg i. B.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 3310 [1906].
