

Da Radium die etwa 300-fache Lebensdauer gegenüber dem Mesothorium hat, so ist es von größter Wichtigkeit, bei der Anschaffung von »Radiumpräparaten« die Möglichkeit eines Gehaltes an Mesothorium zu beachten. Wie in dem von mir untersuchten Falle im besten Glauben ein minderwertiges Präparat in den Handel gebracht werden sollte, so liegt auch die Gefahr einer absichtlichen Verfälschung nahe. Das einfachste Mittel zur Prüfung eines Radiumpräparates auf einen etwaigen Mesothoriumgehalt dürfte bis auf weiteres darin bestehen, daß man es kurze Zeit erhitzt, um die Emanation auszutreiben. Das Präparat muß dann nach Verlauf einiger Stunden sein  $\gamma$ -Strahlungsvermögen verloren haben, das es erst im Verlaufe von vielen Wochen wieder voll erreicht. Statt es zu erhitzen, kann man es natürlich auch in Wasser lösen und die Lösung wieder abdampfen. Bleibt nach dem Austreiben der Radiumemanation und dem innerhalb weniger Stunden erfolgenden Abklingen des Radiums C noch eine  $\gamma$ -Strahlung zurück, so rührt diese vom Mesothorium her. Das Verhältnis der  $\gamma$ -Strahlungen vor und nach der Behandlung gibt einen Maßstab für das Mischungsverhältnis von Radium und Mesothorium.

---

**526. Fr. Fichter und Ph. Sjöstedt: Die elektrolytische Oxydation aromatischer Sulfide.**

(Eingegangen am 15. November 1910.)

Die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe ist in präparativer Richtung noch lange nicht so gründlich durchgearbeitet wie die elektrolytischen Reduktionsmethoden. Es erschien uns darum von Interesse, das Verhalten von solchen organischen Stoffen an der Anode zu untersuchen, in welchen mehr oder weniger widerstandsfähige Kohlenwasserstoffreste mit einem der Oxydation leicht zugänglichen Schwefelatom verknüpft sind; wir wählten zunächst Benzylsulfid und Phenylsulfid als Ausgangsmaterial.

Beim Benzylsulfid ist es nun möglich, je nach den Bedingungen drei verschiedene Produkte durch die elektrolytische Oxydation zu erzielen. Unter allen Umständen wird eine Lösung von Benzylsulfid in Eisessig und eine Platinanode verwendet, und in allen drei Fällen ist ein Diaphragma entbehrlich, weil die Oxydationsprodukte an der Platinkathode nur in geringem Maße reduziert werden, ein für präparative Zwecke nicht zu unterschätzender Vorteil. Versetzt man die Eisessiglösung mit konzentrierter Salzsäure und elektrolysiert

in der Kälte, so erhält man in guter Stoff- und Stromausbeute Benzyl-sulfoxyd. Die Darstellung von Benzylsulfoxyd aus Benzylsulfid ist auch bei Verwendung chemischer Oxydationsmittel, z. B. kalter Salpetersäure, eine sehr glatte Reaktion, das elektrolytische Verfahren leistet also in diesem Falle nichts Neues, aber es ist in Anbetracht der einfachen Apparatur und der guten Ausbeute dem rein chemischen Verfahren ebenbürtig.

Man darf wohl annehmen, daß bei der Oxydation des Benzylsulfids zu Benzylsulfoxyd in salzsäurehaltigem Eisessig das an der Anode primär entwickelte Chlor zunächst Benzylsulfid-dichlorid,  $(C_7H_7)_2S_2Cl_2$ , bildet<sup>1)</sup>, das hydrolytisch in Benzylsulfoxyd und Salzsäure zerfällt. Dadurch würde sich die Verschiedenheit der Wirkung von Salzsäure und von Sauerstoffsäuren erklären: letztere veranlassen die Bildung von Produkten einer weitergehenden Oxydation und Spaltung der Molekel.

Läßt man die elektrolytische Oxydation in mit Salzsäure versetztem Eisessig in der Wärme verlaufen, so bekommt man als Hauptprodukt Benzyl-disulfoxyd,  $C_7H_7 \cdot S_2O_2 \cdot C_7H_7$ , vom Schmp. 108°). Um seine Bildung zu verstehen, muß man annehmen, daß wie beim Arbeiten in der Kälte zunächst in normaler Reaktion Benzylsulfoxyd erzeugt wird. Fromm und Achert<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß Benzylsulfoxyd schon beim Erhitzen für sich auf 210° in Schwefeldioxyd, Toluol, Benzylsulfid und Benzaldehyd zerfällt nach der Bruttogleichung



und Smythe<sup>3)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf Benzylsulfoxyd in verschiedenen Lösungsmitteln eine komplizierte Reaktion, deren Produkte Benzaldehyd, Benzylchlorid, Benzylsulfid, Benzyl-disulfid und Benzyl-disulfoxyd waren: je nach der Wahl des Lösungsmittels wechselten die Verhältnisse der verschiedenen Stoffe, in Eisessig beispielsweise wurden 13.50% Benzaldehyd, 32.8% Benzylchlorid, 45.70% Benzylsulfid, 1.50% Benzylsulfid und 6.50% Benzyl-disulfoxyd erzeugt. Offenbar unterliegt das bei der elektrolytischen Oxydation in warmem salzsäurehaltigem Eisessig primär entstehende Benzylsulfoxyd unter dem Einfluß der Salzsäure sofort der Spaltung. Das Hauptprodukt derselben ist nach den Beobachtungen von Smythe unter diesen Bedingungen Benzylsulfid; aber an der Anode entsteht

<sup>1)</sup> Vergl. E. Fromm und G. Raiziss, Ann. d. Chem. **374**, 90 [1910].

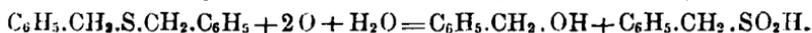
<sup>2)</sup> E. Fromm und José de Seixas Palma, diese Berichte **39**, 3816 [1906].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 544 [1903].

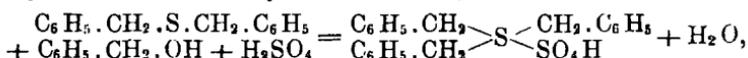
<sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. **95**, 349; Chem. Zentralbl. **1910**, I, 1650.

daraus Benzylsulfoxyd, durch einfache Oxydation, von deren glattem Verlauf wir uns durch direkte Versuche mit Benzylsulfoxyd überzeugt haben, und so erklärt sich also die Bildung des Benzylsulfoxyds durch die Aufeinanderfolge elektrolytischer Oxydation, chemischer Umlagerung und erneuter elektrolytischer Oxydation. Die Ausbeuten an Benzylsulfoxyd sind zu groß, als daß sie etwa durch die Umlagerung des Benzylsulfoxyds allein entstanden sein könnten.

Eine andere Kombination elektrochemischer und chemischer Vorgänge findet statt bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylsulfids in mit konzentrierter Schwefelsäure versetztem Eisessig: unter diesen Umständen wird als Hauptprodukt das bisher unbekannt Tribenzyl-sulfiniumsulfat,  $(C_6H_5)_3S.SO_4H$ , erhalten, dessen Ausbeute bei richtiger Wahl der Bedingungen ziemlich hoch gesteigert werden kann. Man weiß, daß Benzylsulfid durch energische Oxydationsmittel leicht gespalten wird, so mit Brom oder mit warmer Salpetersäure. Die Mischung Eisessig-Schwefelsäure erlaubt nun an der Platinanode eine energischere Oxydation als die Mischung Eisessig-Salzsäure, sei es durch die Ausbildung eines höheren Anodenpotentials, oder durch die intermediäre Bildung einer als Oxydationsüberträger wirkenden Persäure<sup>1)</sup>; es ist uns allerdings nicht gelungen, die Bildung einer Persäure in erheblicher Menge direkt nachzuweisen. Infolge der heftigen Oxydation wird von Anfang an die Molekel des Benzylsulfids gespalten, etwa im Sinne folgender Gleichung:



Der entstandene Benzylalkohol aber vereinigt sich bei Gegenwart von Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure mit unangegriffenem Benzylsulfid zum Tribenzyl-sulfiniumsulfat,



eine Reaktion, welche sich in der Tat beim Zusammenbringen der genannten Komponenten mit unerwarteter Leichtigkeit durchführen läßt. Das Tribenzylsulfiniumsulfat steht in nächster Beziehung zu den von K. A. Hofmann und K. Ott<sup>2)</sup> beschriebenen Doppelsalzen des Tribenzyl-sulfiniumchlorids, läßt sich aus dem Mono-Tribenzyl-sulfiniumchlorid-Ferrichlorid durch einfache Umsetzung darstellen und gibt die charakteristische Fällung mit Kaliumferrocyanid. Zu seiner Bildung ist unangegriffenes Benzylsulfid notwendig, darum erhält man gute Ausbeuten nur bei Anwendung von reichlich doppelt so viel Benzylsulfid als der Oxydationsgleichung entspricht. Ferner ist her-

<sup>1)</sup> Vergl. O. Hinsberg, diese Berichte **43**, 289 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4930 [1907].

vorzuheben, daß jeder Stromüberschuß Dunkelfärbung und Harzbildung hervorruft.

Außer den drei geschilderten Methoden zur elektrolytischen Oxydation haben wir noch verschiedene andere Anordnungen versucht, unter Verwendung von Eisessig mit Zusatz von Bromwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, mit Zusatz von Oxydationsüberträgern wie Cersalzen, und unter Verwendung von Aceton mit Zusatz von Säuren, von neutralen Salzen und von Alkali. Aber keiner dieser Elektrolyte eignet sich ebensogut wie die oben genannten: bei der Verwendung von Phosphorsäure oder von Cersalzen beobachtet man die Bildung reichlicher Mengen von Benzaldehyd infolge der zu energischen Oxydationswirkung, die sofort eine Spaltung der Molekel herbeiführt.

Die Darstellung von Benzylsulfon aus Benzylsulfid direkt oder aus dem zuerst gebildeten Benzylsulfoxyd ist uns bis jetzt auf elektrochemischem Wege nicht gelungen.

Verwendet man aber Phenylsulfid, so läßt sich durch Elektrolyse in mit konzentrierter Salzsäure versetztem Eisessig bei genügender Stromdichte an der Platinanode und bei genügendem Stromüberschuß die Oxydation mit guter Stoffausbeute bis zum Diphenylsulfon durchführen. Sehr viel schwieriger ist dagegen in diesem Falle die elektrolytische Darstellung des Diphenylsulfoxyds, das bei geringer Stromdichte nie ohne Beimischung von unverändertem Sulfid oder von schon entstandenem Sulfon erhalten wird.

#### Benzyl-sulfoxyd.

15 g Benzylsulfid werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Als Anode dient ein zylindrisch gebogenes Platindrahtnetz von 50 qcm Oberfläche, als Kathode ein Platinblech von etwa 220 qcm Fläche, das die Wand des Elektrolysisbechers bedeckt. Während der Elektrolyse wird gerührt und die Temperatur durch Kühlung von außen stets unter 50°, am besten bei etwa 25°, gehalten. Bei einer Stromdichte von 0.08 Amp./qcm an der Anode werden 212 statt der berechneten 226 Amp.-Min. durchgeleitet. Nach beendeter Elektrolyse kann man entweder den Eisessig im Vakuum zum größten Teil abdestillieren oder die Lösung direkt mit sehr viel Wasser fällen; das letztere Verfahren gibt ein helleres Produkt. Die Ausbeute an dem aus Wasser umkrystallisierten Benzylsulfoxyd vom Schmp. 133° beläuft sich auf 14.95 g oder 92.7 % der theoretischen.

$C_{14}H_{14}OS$ . Ber. C 72.99, H 6.13, S 13.93.  
Gef. » 73.14, » 6.79, » 14.08.

Stromüberschüsse sind zu vermeiden. So wurden beispielsweise 32.1 g Benzylsulfid in 180 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure mit 0.04 Amp./qcm an der Anode elektrolysiert, wobei der größte Teil des Sulfids sich erst nach und nach auflöste. Die Temperatur blieb auf 20°, und es wurden 595 statt 483 Amp.-Min. eingeleitet; die Ausbeute an umkrystallisiertem Benzylsulfoxyd belief sich nur auf 80% der theoretischen. Das Benzylsulfoxyd wird an der Anode zerstört, und bei Anwendung größerer Stromüberschüsse kann man leicht Benzaldehyd in der Lösung nachweisen. Bei der Oxydation von 10.7 g Benzylsulfid in Eisessig-Salzsäure unter Zusatz von etwas Cerocarbonat mit 443 statt 161 Amp.-Min. wurde nur wenig unreines Benzylsulfoxyd, dafür aber 6 g Benzyliden-phenylhydrazon erhalten. Ähnlich verläuft die Reaktion bei Gegenwart von Phosphorsäure; auch ohne Stromüberschuß bildet sich sofort Benzaldehyd.

#### Elektrolytische Reduktion von Benzyl-sulfoxyd.

Um festzustellen, inwiefern die Möglichkeit einer elektrolytischen Reduktion des Benzylsulfoxyds die Anwendung eines Diaphragmas bei der Oxydation des Benzylsulfids verlangt, wurden 3 g Benzylsulfoxyd in doppeltnormaler alkoholischer Schwefelsäure in einer Tonzelle mit einer gleichzeitig als Rührer dienenden kolbenförmigen Bleikathode von 35 qcm Oberfläche mit 0.03 Amp./qcm unter Anwendung des Dreifachen der berechneten Strommenge reduziert. Von Anfang an beobachtet man an der Kathode Wasserstoffentwicklung, was eine geringe Reduktion erwarten ließ. In der Tat war das erhaltene Produkt noch zum größten Teil in siedendem Wasser löslich, also unverändertes Benzylsulfoxyd; zurück blieb etwas weniger als 1 g, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch seinen Schmp. 49° als Benzyl-sulfid erwies. An der Platinkathode ist die Reduktion noch unbedeutender, und deshalb gelingen die Oxydationsversuche ohne Tonzelle.

#### Benzyl-disulfoxyd aus Benzyl-sulfid.

10.7 g Benzylsulfid, gelöst in 180 ccm Eisessig und versetzt mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure, werden im Wasserbad bei 90—95° an einer Platindrahtnetz-Anode von 50 qcm Oberfläche mit 0.08 Amp./qcm oxydiert; als Kathode dient ein großes Platinblech. Da die Salzsäure sich unter diesen Umständen verflüchtigt, muß man zeitweise wieder etwas davon zugeben; auch hilft ein Zusatz von Kaliumchlorid, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten dauernd auf genügender Höhe zu halten. Man arbeitet mit einem kleinen Stromüberschuß, etwa 200 statt der für ein Sauerstoffatom berechneten 161 Amp.-Min. und bekommt nach Beendigung der Elektrolyse beim Abkühlen eine direkte Ausscheidung von 1.1 g, nach dem Abdestillieren des Eisessigs eine weitere von

2.5 g feiner, schwach gelblicher Nadelchen, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig schließlich bei 108° schmelzen.

$C_{14}H_{14}O_7S_2$ . Ber. C 60.38, H 5.07, S 23.05.

Gef. » 60.56, » 5.28, » 23.03.

Wir haben nachgewiesen, daß bei dieser Reaktion aus Benzylsulfid zunächst Benzyl-sulfoxyd entsteht, indem man, von fertigem Benzylsulfoxyd ausgehend, ebenfalls bei der elektrolytischen Oxydation Benzyl-disulfoxyd erhält. 10.7 g Benzylsulfoxyd werden in 180 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und bei 90–95° im obigen Apparat mit 95 Amp.-Min. oxydiert; dabei entstehen direkt 3.65 g Benzyl-disulfoxyd.

Ferner haben wir beobachtet, daß zur Bildung von Benzyl-disulfoxyd die Gegenwart von Salzsäure notwendig ist, daß aber schon sehr wenig Salzsäure genügt. Das bei der Darstellung aus Benzylchlorid und Kaliumsulfid erhaltene rohe Benzylsulfid ist gewöhnlich durch etwas Kaliumchlorid verunreinigt; wird es davon nicht durch sorgfältiges Waschen befreit, so bekommt man auch bei Anwendung von Eisessig-Schwefelsäure in der Wärme immer Benzyl-disulfoxyd.

#### Benzyl-disulfoxyd aus Benzyl-disulfid.

6.1 g Benzyl-disulfid werden in 300 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und bei etwa 35° (bei tieferen Temperaturen krystallisiert das Disulfid aus) im üblichen Apparat bei einer Stromdichte von 0.04 Amp./qcm an der Anode mit 160 Amp.-Min. oxydiert. Ein Teil des Produktes krystallisiert direkt aus, der Rest erst nach dem Abdestillieren des Eisessigs, und zwar wurden im ganzen 6.4 g Benzyl-disulfoxyd oder eine Ausbeute von 92% erhalten. Stromüberschuß veranlaßt Spaltung der Molekel, man bekommt dann Benzaldehyd.

#### Tribenzyl-sulfoniumsulfat.

##### 1. Durch elektrolytische Oxydation von Benzyl-sulfid.

32.1 g Benzylsulfid werden in 450 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, und mit einer Stromdichte von 0.02 Amp./qcm an der Anode oxydiert. Die Temperatur wird durch gute äußere Kühlung und durch einen mechanischen Rührer im Elektrolyten auf 18° gehalten; der Apparat ist vollkommen derselbe wie bei den bisher beschriebenen Versuchen. Nach beendeter Elektrolyse wird der Eisessig im Vakuum im Wasserbad vollständig abdestilliert<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Man kann auch den Elektrolyten direkt mit viel Wasser fällen, ohne den Eisessig abzudestillieren, aber die Ausbeute ist naturgemäß wegen der Löslichkeit des Tribenzyl-sulfoniumsulfats in verdünnter Essigsäure geringer.

und der beim Zusatz von etwas Wasser zu einer Krystallmasse erstarrende Rückstand abgesaugt; er enthält natürlich das überschüssige Benzylsulfid und wird davon durch Extraktion mit Äther befreit. Die in Äther unlöslichen weißen Krystalle des Tribenzyl-sulfiniumsulfats werden aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert. So erhielten wir beispielsweise bei Anwendung von 278.7 Amp.-Min. 15.8 g umkrystallisiertes Tribenzyl-sulfiniumsulfat, während sich nach der Gleichung:



17.4 g berechnen; die Ausbeute betrug also 90.8%. Für eine glatte Durchführung der Reaktion ist aber ein großer Überschuß an Benzylsulfid notwendig: die angewandten 278.7 Amp.-Min. konnten 9.27 g Benzylsulfid zu Benzylalkohol und Benzylsulfinsäure oxydieren, und der Benzylalkohol trat seinerseits mit weiteren 9.27 g Benzylsulfid zum Tribenzyl-sulfiniumsulfat zusammen, so daß noch 13 g Benzylsulfid im Überschuß waren. Unterläßt man diese Vorsicht, so wird das Produkt dunkler, und bei Stromüberschuß entsteht Benzaldehyd, der aus dem abdestillierten Eisessig durch fraktionierte Destillation leicht abgeschieden werden kann.

Das Tribenzyl-sulfiniumsulfat krystallisiert aus etwa 2% Schwefelsäure haltendem heißem Wasser in farblosen, würfelförmlichen Kryställchen, die zwischen 170° und 175° (je nach der Raschheit des Erhitzens) unter Zersetzung schmelzen. Das Salz krystallisiert auch gut aus Alkohol und ist in Eisessig leicht löslich.

$(C_7H_7)_3S \cdot SO_4H$ . Ber. C 62.64, H 5.51, S (gesamt) 15.94, SO<sub>4</sub> 23.88.  
Gef. » 62.42, » 5.90, » 16.09, 15.71, » 23.57.

Umfassende Versuche zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen lassen erkennen, daß die oben genannte Stromdichte die besten Resultate gibt. Eine Änderung der Konzentration der Schwefelsäure ist ebenfalls nicht zu empfehlen, insofern zwar innerhalb weiter Grenzen von rauchender bis zu 25-prozentiger wäßriger Schwefelsäure herunter die Reaktion eintritt, die besten Ausbeuten aber mit gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden.

Das Tribenzyl-sulfiniumsulfat wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt: aus 5 g des Salzes wurden bei siebenstündiger Destillation mit Wasserdampf 2.66 g statt 2.7 g Benzylsulfid erhalten, nach dessen Entfernung aus dem wäßrigen Destillat noch mit Äther Benzylalkohol ausgezogen und durch die Verharzung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Kocht man das Tribenzyl-sulfiniumsulfat mit verdünnter Salzsäure, so tritt die Zersetzung rascher ein, und man erhält Benzylchlorid neben Benzylsulfid.

## 2. Aus Benzyl-sulfid und Benzylalkohol.

Mischt man eine Lösung von 10.7 g Benzylsulfid in 150 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 5.4 g Benzylalkohol und läßt das Ganze zwei Stunden lang bei 70° stehen, so erhält man nach dem Abdestillieren des Eisessigs beim Aufarbeiten nach der beim elektrolytischen Versuch geschilderten Methode 15.92 g statt 20.1 g umkrystallisiertes Salz, somit eine Ausbeute von 79.2%.

Die Wirkung höherer Temperatur ist bei diesem rein chemischen Verfahren günstig, während beim elektrochemischen in der Kälte gearbeitet werden muß.

## 3. Aus Mono-Tribenzyl-sulfoniumchlorid-Ferrichlorid.

Durch Auflösen von Mono-Tribenzyl-sulfoniumchlorid-Ferrichlorid in wenig Wasser und Fällen mit Ammoniak erhält man eine eisenfreie Lösung, die beim Vermischen mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure augenblicklich das eben beschriebene Tribenzyl-sulfoniumsulfat vom Schmp. 170—175° in reichlicher Menge ausfallen läßt.

## Diphenyl-sulfon.

4.65 g Phenyl-sulfid, gelöst in 200 ccm Eisessig und 50 ccm konzentrierter Salzsäure, werden mit 0.1 Amp./qcm bei 20—30° an der Platindrahtnetz-Anode des bisher benutzten Apparates oxydiert. Nach beendeter Elektrolyse wird im Vakuum abdestilliert; der Rückstand erstarrt und gibt beim Umkrystallisieren aus Alkohol reines Phenylsulfon vom Schmp. 123°.

$C_{12}H_{10}O_2S$ . Ber. S 14.70. Gef. S 14.69.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch mit 274 statt der für die Zufuhr von zwei Sauerstoffatomen berechneten 161 Amp.-Min. 5.1 g umkrystallisiertes Sulfon oder also 93.5% der theoretischen Menge. Ein mäßiger Stromüberschuß ist notwendig, höhere Temperatur wirkt ungünstig.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Nov. 1910.