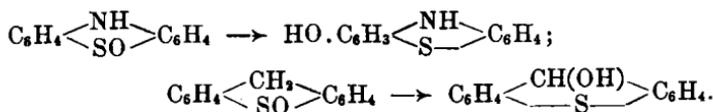


479. Thomas Percy Hilditch:
 Intramolekulare Umlagerungen aliphatischer Sulfoxyde.

(Eingegangen am 15. November 1911.)

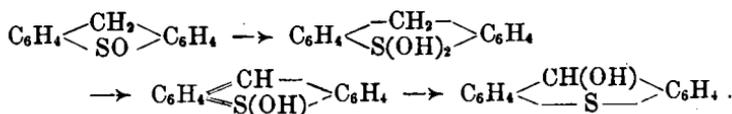
Es darf zurzeit als wohlbegründete Tatsache gelten, daß der Sauerstoff der Thionylgruppe in den *ortho*-Sulfoxyden des Diphenylamins¹⁾ und Diphenylmethans²⁾ sich leicht vom Schwefel ablöst und zu einem anderen Teil des Moleküls hinwandert; z. B.:



Der Mechanismus dieser Veränderungen besteht, wie sich zeigen ließ, in einer intermediären Bildung von Thioniumderivaten der Typen:



Die Entstehung dieser Thioniumverbindungen ist aber aller Wahrscheinlichkeit nach am einfachsten und treffendsten durch die Annahme zu deuten, daß sich die Elemente des Wassers bzw. einer Halogenwasserstoffsäure zunächst an die Thionylgruppe anlagern und dann in anderer Weise wieder abspalten³⁾. Für den Fall des Diphenylmethan-*o*-sulfoxyds, auf welchen bereits oben Bezug genommen wurde, ließe sich demnach die gesamte Umlagerung in die folgende Kette von Einzelvorgängen zerlegen:



Die Ähnlichkeit zwischen der hier behandelten Veränderung und der Keto-Enol-Tautomerie:



tritt deutlich hervor, obwohl diese Ähnlichkeit etwas äußerlicher Art ist, da die Umwandlung des Thionyls in Thionium sich in Gegenwart

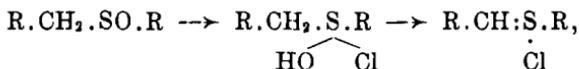
¹⁾ Barnett und Smiles, Soc. **95**, 1523 [1909]; **97**, 186 [1910]. — Page und Smiles, Soc. **97**, 1112 [1910]. — Brady und Smiles, Soc. **97**, 1559 [1910].

²⁾ Hilditch und Smiles, Soc. **99**, 145 [1911].

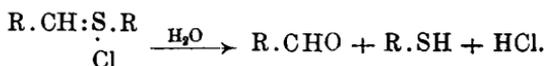
³⁾ cf. Hilditch und Smiles, l. c., S. 152.

von sauren Agenzien vollzieht, während die gewöhnliche Enolisation gerade durch Alkalien begünstigt wird.

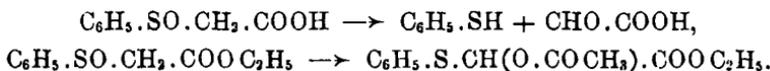
Es schien nun nicht ganz ohne Interesse zu sein, zu prüfen, wie sich gewisse aliphatische Sulfoxyde bei der Behandlung mit Reagenzien wie alkoholische Salzsäure verhalten würden. Unter Berücksichtigung der Reaktion, die sich unter den gleichen Bedingungen beim Diphenyl-*o*-sulfoxyd vollzieht, ließ sich a priori erwarten, daß die durch nachstehende Gleichung auszudrückende Veränderung eintreten:



und das Endprodukt mithin das Chlorid einer ungesättigten Sulfoniumbase darstellen würde. Da aber Verbindungen letzterer Art voraussichtlich nicht so beständig sein dürften, um sich dauernd unverändert zu erhalten, so war weiterhin anzunehmen, daß sich ein hydrolytischer Zerfall in Aldehyd und Mercaptan anschließen würde:



Solche Zersetzungen sind tatsächlich auch schon beobachtet worden, und zwar bei gewissen gemischten Alkyl-aryl-sulfoxyden. So konnte Pummerer¹⁾ zeigen, daß man aus der [Phenyl-sulfoxy]-essigsäure Phenylmercaptan und Glyoxylsäure erhält, während der Äthylester der Säure beim Kochen mit Acetanhydrid Acetyloxyphenylthiol-essigester liefert:



In ähnlicher Weise wird nach Smythe²⁾ das Benzylsulfoxyd durch trocknen Chlorwasserstoff in Benzaldehyd und Benzylmercaptan gespalten:



Die von Pummerer gegebene Erklärung der bei diesen Reaktionen in Betracht kommenden Vorgänge deckt sich im wesentlichen mit der weiter oben formulierten, nur scheint er anzunehmen, daß die Sulfoxyde und Thioniumhydroxyde lediglich tautomere Formen einer und derselben Verbindung darstellen:



¹⁾ Pummerer, B. **42**, 2202 [1909]; **43**, 1401 [1910].

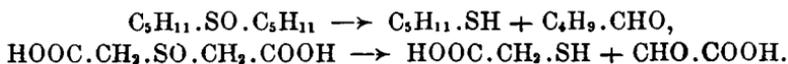
²⁾ Smythe, Soc. **93**, 349 [1909].

Smiles und der Verfasser der vorliegenden Mitteilung¹⁾ haben jedoch bereits darauf hingewiesen, daß die Annahme der Tautomerie-Hypothese gewissen Schwierigkeiten begegnet, da bisher noch kein Beweis für die Umwandlung einer Sulfoniumform in ein Sulfoxyd erbracht worden ist.

So konnte beispielsweise weder bei Pummerers [Phenyl-sulfoxy]-essigester, noch bei den von Hilditch und Smiles beschriebenen Carbothioniumsalzen, die sich von der Base $C_6H_5 \begin{matrix} \leftarrow CH \\ \leftarrow S(OH) \end{matrix} C_6H_5$ ableiten, noch bei den in der vorliegenden Mitteilung behandelten Verbindungen nach der Einwirkung der sauren Reagenzien ein Sulfoxyd nachgewiesen werden. Unter Würdigung dieses Umstandes dürfte es vorzuziehen sein, den Prozeß als durchgreifende Isomerisation und nicht nur als einen Fall von dynamischer Isomerie aufzufassen.

Bei Gelegenheit der nachstehend beschriebenen Versuche wurde gefunden, daß auch einfache primäre aliphatische Sulfoxyde eine sehr ähnliche Veränderung erleiden können; doch gelang es in keinem Falle, das intermediär entstehende Thioniumderivat zu isolieren. Die untersuchten Verbindungen waren das Diisoamylsulfoxyd, $C_5H_{11}.SO.C_5H_{11}$, und die Thionyl-diessigsäure, $HOOC.CH_2.SO.CH_2.COOH$.

Werden diese Stoffe mit alkoholischer Salzsäure erwärmt oder mit Essigsäureanhydrid gekocht, so spalten sie sich in ein Gemisch der entsprechenden Aldehyde und Mercaptane:



Bei der Anwendung von Salzsäure trat der charakteristische Geruch des Mercaptans fast augenblicklich hervor, während bei Benutzung von Acetanhydrid das Mercaptan durch den Geruch erst dann wahrgenommen werden konnte, wenn nach beendeter Umsetzung das Anhydrid durch kaltes Wasser zerstört wurde. Es erscheint demnach möglich, daß sich zunächst Acetyloxy-Derivate vom Typus $R.CH(O.COCH_3).S.CH_2.R$ bilden; ein Versuch, die entsprechende Verbindung aus dem beim Diisoamylsulfoxyd resultierenden Reaktionsgemisch zu isolieren, blieb jedoch ohne Erfolg.

Andererseits wurde dann noch ein tertiäres aliphatisches Sulfoxyd, die α -Thionyl-diisobuttersäure, $HOOC.(CH_3)_2C.SO.C(CH_3)_2.COOH$, der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unterworfen. Da die Säure hierbei unverändert blieb, so gewinnt hier-

¹⁾ l. c., S. 153.

durch die Auffassung an Wahrscheinlichkeit, daß die in Rede stehende Umwandlung an das Vorhandensein eines beweglichen Wasserstoffatoms in der dem Sulfoxydrest benachbarten Gruppe gebunden ist.

Bemühungen, diese Versuche über die intramolekulare Umlagerung von aliphatischen Sulfoxyden durch die Untersuchung eines sekundären Aliphylsulfoxyds vom Typus $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH \\ \diagdown \\ R \end{matrix} \cdot SO \cdot CH \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ zu vervollständigen, scheiterten an dem Umstand, daß ein geeignetes kristallisiertes Ausgangsmaterial von dieser Konstitution nicht beschafft werden konnte.

Experimentelles.

Diisoamylsulfoxyd, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Das verwendete Sulfoxyd wurde durch Einwirkung eines geringen Überschusses von Wasserstoffhyperoxyd auf in kaltem Aceton gelöstes Diisoamylsulfid dargestellt; es schmolz bei 38–40°.

5 g dieses Sulfoxyds wurden in absolutem Alkohol gelöst und dann ein Strom trocknen Chlorwasserstoff-Gases eingeleitet. Hierbei trat der starke Geruch des Isoamylmercaptans sogleich hervor. Als die Lösung mit Salzsäure-Gas gesättigt erschien, wurde sie kurze Zeit im Sieden erhalten und hierbei soviel Chlorwasserstoff als möglich durch Einleiten eines trocknen Luftstromes entfernt.

Ein Teil der Lösung wurde nunmehr mit alkoholischer Sublimatlösung behandelt; hierbei fiel ein weißer Niederschlag aus, der gesammelt und aus wenig Alkohol umgelöst wurde. Die Analyse zeigte dann, daß das Chlormercuri-Derivat des Isoamylmercaptans vorlag:

0.2789 g Sbst.: 0.1852 g CO₂, 0.0853 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 0.0807 g Hg. — 0.1351 g Sbst.: 0.0579 g AgCl.

C₅H₁₁.S.HgCl. Ber. C 17.73, H 3.25, Hg 59.09, Cl 10.49.

Gef. » 18.11, » 3.40, » 59.74, » 10.59.

Ein anderer Teil der alkoholischen Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen und etwas Perhydrol hinzugefügt. Nachdem die Lösung dann 24 Stunden stehen geblieben war, wurde der Überschuß des Oxydationsmittels entfernt und unter kräftigem Schütteln so lange festes Quecksilberjodid eingetragen, als es noch aufgelöst wurde.

Die Lösung wurde alsdann filtriert und in einem Vakuum-Exsiccator der Ruhe überlassen; hierbei hinterblieben schließlich gewisse Mengen einer etwas unbeständigen, hellgelben Krystallmasse, die bei 85° schmolz und sich als Mercurijodid-Verbindung des Diisoamyldisulfids erwies.

0.2876 g Sbst.: 0.1900 g CO₂, 0.0911 g H₂O.

(C₅H₁₁.S—)₂, HgJ₂. Ber. C 18.18, H 3.33.

Gef. » 18.02, » 3.52.

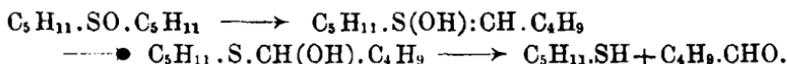
Der Rest des Reaktionsproduktes wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht wurde getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Beim Neutralisieren der abgekühlten Flüssigkeit mit Natronlauge und Zugeben von Silbernitrat schied sich ein weißer Niederschlag aus, der auf dem Filter gesammelt und schließlich in einem Gefäß aus dunklem Glase aus einer kleinen Menge heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Das Produkt erwies sich durch die Analyse als das Silbersalz der Isovaleriansäure.

0.2387 g Sbst. hinterließen beim Glühen 0.1232 g Ag.

C₄H₉.CO₂Ag. Ber. Ag 51.68. Gef. Ag 51.60.

5 g des Sulfoxyds wurden 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht und die abgekühlte Lösung dann in kaltes Wasser gegossen. Hierbei war ein Geruch nach Mercaptan nicht eher wahrzunehmen, als bis nahezu alles Anhydrid zerstört war. Die Lösung enthielt wie oben Isoamylmercaptan und Isovaleraldehyd.

Die Reaktion hat demnach in den beiden Fällen augenscheinlich folgenden Verlauf genommen:



Thionyl-diessigsäure, HOOC.CH₂.SO.CH₂.COOH.

Die Lösung von 5 g der Säure in absolutem Alkohol wurde, wie bei dem oben beschriebenen Versuch, mit Chlorwasserstoff-Gas behandelt. Der charakteristische Geruch der Thio-glykolsäure trat hierbei bald hervor. Die Lösung wurde dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich zur Zerstörung der entstandenen Äthylester mit Wasser erhitzt.

Als die abgekühlte Lösung mit einem Tropfen wäßriger Eisenchloridlösung versetzt wurde, zeigte sich eine violette Färbung, die auf Zugabe von weiterem Eisenchlorid wieder verschwand (Nachweis von Thioglykolsäure)¹⁾.

Ein anderer Teil der wäßrigen Lösung wurde mit weniger als der äquivalenten Menge wäßriger Sublimatlösung vermischt; hierbei zeigte sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert und aus Alkohol umgelöst wurde. Er erwies sich bei der Analyse als das Chlormercuri-Derivat der Thio-glykolsäure.

¹⁾ Andreasch, B. 12, 1385 [1879].

0.2153 g Sbst.: 0.1329 g Hg.

$\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{HgCl}$. Ber. Hg 61.24. Gef. Hg 61.73.

Schließlich wurde ein dritter, zuvor sorgfältig von Alkohol befreiter Teil des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure gekocht, dann neutralisiert und mit wäßriger Bariumchloridlösung ausgefällt. Der resultierende weiße Niederschlag gab nach dem Auswaschen mit heißem Wasser und Trocknen bei der Analyse auf Bariumoxalat stimmende Zahlen.

0.3859 g Sbst.: 0.4015 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Ber. Ba 60.88. Gef. Ba 61.15.

α -Thionyl-diisobuttersäure, $\text{HOOC}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{SO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$.

Die α -Thio-diisobuttersäure wurde aus α -Brom-isobuttersäureester und Natriumsulfid in alkoholischer Lösung nach den Angaben von Lovén¹⁾ dargestellt; sie schmolz bei 138° und gab bei der Analyse:

0.1352 g Sbst.: 0.2301 g CO_2 , 0.0846 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 46.60, H 6.80.

Gef. » 46.41, » 6.96.

10 g der Thiosäure wurden in Aceton gelöst und ein geringer Überschuß von Wasserstoffhyperoxyd hinzugegeben. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde das Aceton durch Eindunstenlassen der Lösung an der Luft entfernt und die hierbei zurückbleibende, krystallinische Masse durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. So wurden weiße Täfelchen erhalten, die bei 186° schmolzen.

0.0332 g Sbst.: 0.1325 g CO_2 , 0.0502 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 43.24, H 6.31.

Gef. » 43.43, » 6.70.

5 g dieser α -Thionyl-diisobuttersäure wurden in der üblichen Weise in heißer alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt und dann mit Wasser erwärmt. Hierbei trat kein Geruch nach Mercaptan auf, und beim Extrahieren mit Äther wurde die Säure unverändert (Schmp. 183—186°) zurückgewonnen.

0.1400 g Sbst.: 0.2247 g CO_2 , 0.0896 g H_2O .

Gef. C 43.77, H 7.11.

α -Thionyl-dipropionsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Die α -Thio-dipropionsäure wurde ebenfalls nach den Angaben von Lovén (l. c.) dargestellt. Beim Oxydieren mit Wasserstoffhyperoxyd schien jedoch in diesem Fall eine weitergehende Einwirkung stattzufinden, bei welcher

¹⁾ Lovén, J. pr. [2] 29, 373 [1884]; 33, 106 [1886].

die erwartete Thionylverbindung augenscheinlich nicht das Endprodukt darstellte.

Diisopropylsulfoxyd, $(C_3H_7)_2SO$.

Aus Isopropyljodid und Isopropylmercaptan hergestelltes Diisopropylsulfid wurde in alkoholischer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd behandelt; das sich hierbei bildende Sulfoxyd blieb jedoch ölig und konnte nicht in geeigneter Weise gereinigt werden.

Hrn. Dr. S. Smiles möchte ich auch an dieser Stelle für das lebhafteste Interesse danken, das er bei der Ausführung dieser Arbeit bewiesen hat.

The Organic Laboratory, University College, London.

480. E. H. Riesenfeld und W. Mau:

Die Unterscheidung von echten Peroxysalzen und Salzen mit Krystall-Wasserstoffsulfoxyd.

[Aus Vetenskapsakademiens Nobel-Institut, Stockholm.]

(Eingegangen am 28. November 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Reaktion beschrieben, die echte Percarbonate und Carbonate mit Krystall-wasserstoffsulfoxyd zu unterscheiden erlaubt. Diejenigen Salze, welche aus neutraler Jodkalium-Lösung Jod ausscheiden, wurden als echte Percarbonate, und diejenigen, welche dieses nicht tun, als Carbonate mit Krystall-wasserstoffsulfoxyd bezeichnet. So wurde gefunden, daß die bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat-Lösungen anodisch sich bildenden Percarbonate echte Percarbonate, daß hingegen die durch Einwirkung von Wasserstoffsulfoxyd auf Alkalicarbonate dargestellten Salze keine Percarbonate, sondern Krystall-wasserstoffsulfoxyd-haltige Salze sind. In der gleichen Weise wurde jetzt auch das von Peltner²⁾ dargestellte sogen. Rubidiumpercarbonat der Formel $Rb_2CO_4 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$ untersucht. Beim Eintragen dieses Salzes in 30-prozentige Jodkalium-Lösung fand nur eine schwache Gelbfärbung, also keine merkliche Jod-Ausscheidung, dagegen starke Sauerstoff-Entwicklung statt. Es verhielt sich also den von Tanatar dargestellten Natrium- und Kalium-Salzen ganz analog, was dafür spricht, daß nicht, wie Peltner meint, »das Wasserstoffsulfoxyd in dieser Verbindung zum Teil fester gebunden anzunehmen ist«, sondern daß alles Wasserstoffsulfoxyd Krystall-

¹⁾ B. 42, 4377 [1909]. ²⁾ B. 42, 1777 [1909].