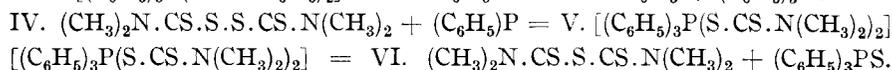
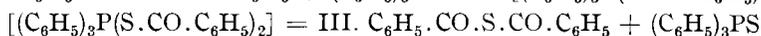
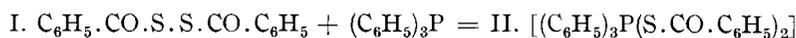


32. Alexander Schönberg: Über einige neue Reaktionen organischer Disulfide, sowie über die Oxydation organischer Verbindungen bei Gegenwart von Disulfiden (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

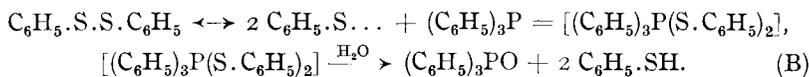
Über eine Einwirkung von Alkyl- oder Aryl- oder Acyl-disulfiden auf Phosphine ist bisher nichts bekannt¹⁾. Es wurde gefunden, daß sowohl Dibenzoyldisulfid (I) als auch Tetramethyl-thiuramdisulfid (IV) sich mit Triphenyl-phosphin umsetzen^{1a)}. Es entstehen — wohl über die nicht isolierten Anlagerungsprodukte II resp. V — Dibenzoylsulfid (III) resp. Tetramethyl-thiuramsulfid (VI) neben Triphenyl-phosphinsulfid.



Manche Disulfide verhalten sich gegen Triphenyl-phosphin sehr resistent (hier ist z. B. Dibenzoyldisulfid zu erwähnen), andere setzen sich schon bei 15–20° mit Triphenyl-phosphin um. Solches ist bei dem dissoziationsfreudigen Bis-thio- α -naphthoyldisulfid (VII) der Fall, über dessen Dissoziations-Erscheinungen (vergl. A) früher berichtet wurde²⁾.



Setzt man Diphenyldisulfid — auch diese Verbindung zeigt Radikal-Dissoziation²⁾ — unter geeigneten Versuchs-Bedingungen mit Triphenyl-phosphin bei Gegenwart von Wasser um, so erhält man Triphenyl-phosphinoxid und Phenylmercaptan:



Läßt man die Einwirkung von Wasser und Diphenyldisulfid auf Triphenyl-phosphin sich bei Gegenwart von O₂ vollziehen, so wird das nach (B) gebildete Phenylmercaptan wieder in Diphenyldisulfid übergeführt, so daß dieses — natürlich nur scheinbar — an dem Prozeß unbeteiligt ist, dessen Resultat die Überführung des gegen O₂ und Wasser höchst beständigen Triphenyl-phosphins durch diese Mittel in Triphenyl-phosphinoxid ist. Diese Reaktion findet schon bei 20° statt, bei 90° verläuft sie recht glatt.



¹⁾ F. Challenger, A. L. Smith und F. J. Paton, Journ. chem. Soc. London **123**, 1049 [1923], haben die Einwirkungen von Verbindungen der Rhodan-Reihe auf Triphenyl-phosphin untersucht.

^{1a)} Diese Reaktionen wurden in siedendem Benzol durchgeführt.

²⁾ A. Schönberg, E. Rupp u. W. Gumlich, B. **66**, 1932 [1933].

Es ist beabsichtigt, zu untersuchen, ob unter Bedingungen, die analog oder ähnlich den oben beschriebenen sind, auch andere Verbindungen als Phosphine (z. B. Amine) in sauerstoff-reichere übergeführt werden können, besonders sollen diese Untersuchungen auf biologisches Material ausgedehnt werden; vielleicht fällt durch diese Untersuchungen neues Licht auf die Rolle biogener Disulfide im physiologischen Geschehen³⁾.

Solche Untersuchungen bleiben ausdrücklich vorbehalten.

33. P. K. Ssakmin: Vervollkommnungen des Verfahrens von Sabatier und Senderens zur Darstellung von Paraffinen.

[Aus d. Institut für Kohlen-Chemie, Charkow.]

(Eingegangen am 6. November 1934.)

Nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens¹⁾ zur Darstellung von Paraffinen werden Olefine mit unzureichenden Mengen Wasserstoff über einem Nickel-Katalysator bei 150° gemäß der Reaktion: $3C_nH_{2n} + 2H_2 = 2C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$ hydriert und die überschüssigen Olefine durch Bromwasser absorbiert.

Dieses Verfahren hat folgende Mängel: 1) 33% des Ausgangs-Olefins gehen verloren; 2) es wird Brom verbraucht; 3) die erhaltenen Paraffine sind nicht rein, sie enthalten etwa 80% Paraffin, 10% Wasserstoff, 6% Stickstoff, 3% Olefine und 1% Olefin-dibromid-Dampf.

Zwecks Beseitigung dieser Mängel änderte ich das Verfahren von Sabatier und Senderens wie folgt ab: Zuerst verschafft man sich das Olefin, indem man den betreffenden Alkohol über Scherben eines glasurfreien Porzellantellers nach dem vereinfachten Verfahren von Ipatiew²⁾ entsprechend der Reaktion $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n} + H_2O$ zersetzt. Dann hydriert man das Olefin wie von Sabatier und Senderens angegeben, jedoch nicht mit unzureichendem, sondern mit überschüssigem Wasserstoff, entsprechend der Reaktion $2C_nH_{2n} + 3H_2 = 2C_nH_{2n+2} + H_2$.

Wenn man so ein Gemisch von 2 Vol. Olefin mit 3 Vol. Wasserstoff hydriert hat, erhält man ein Roh-Paraffin, das ungefähr 1% C_nH_{2n} , 9% N_2 , 30% H_2 , 60% C_nH_{2n+2} enthält. Bei starker Kühlung kondensieren sich alle Paraffine, während der Wasserstoff und der Stickstoff gasförmig aus dem Kondensator entweichen.

Zur Reinigung des Roh-Paraffins nach der Tiefkühlungs-Methode verbindet man den das Roh-Paraffin enthaltenden Gasometer mittels eines Gummischlauches mit einer mit 50-proz. Kalilauge gefüllten Waschflasche und weiter mit dem Einlaßrohr A des Kondensators (s. Abbildung). Das Austrittsrohr B versieht man gleichfalls mit einem Gummischlauch, den man mit Hilfe einer Klemme abschließt. Das Rohr C verbindet man mit einer festes Ätzkali enthaltenden Flasche und mit einer Pumpe, die

³⁾ Es handelt sich z. B. um Beantwortung der Frage, ob auch biogene Disulfide als (scheinbare) Sauerstoff-Überträger wirken können, wie Diphenyldisulfid im Falle der Reaktion (B) resp. (C).

¹⁾ vergl. Vanino, Präparative organische Chemie.

²⁾ vergl. P. K. Ssakmin, B. 67, 392 [1934].