

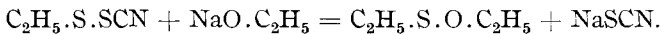
145. Alwin Meuwsen und Hans Gebhardt: Über den Äthylsulfensäure-äthylester $C_2H_5 \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 12. März 1937.)

Nach Auffindung¹⁾ des Sulfoxylsäure-diäthylesters, $S(O \cdot C_2H_5)_2$, hatte es einen gewissen Reiz, den noch um ein Sauerstoff-Atom ärmeren Äthylsulfensäure-äthylester, $C_2H_5 \cdot S \cdot O \cdot C_2H_5$, kennenzulernen. Um so mehr, als ein einfacher, rein aliphatischer Abkömmling der hypothetischen Sulfensäure, $H \cdot S \cdot OH$, in der Literatur unseres Wissens noch nicht beschrieben worden ist.

Zunächst wurde die Einwirkung von Mercaptid auf eine ätherische Lösung von Äthylhypochlorit studiert. Sie zeitigte jedoch nicht den gewünschten Erfolg, weil der primär wohl gebildete Sulfensäure-ester, gleichviel, unter welchen Bedingungen man arbeitete, augenblicklich mit noch vorhandenem Alkalimercaptid Disulfid liefert: $R \cdot S \cdot O \cdot R + Na \cdot SR = R_2S_2 + NaOR$.

Nach weiteren Versuchen führte schließlich die Umsetzung des von H. Lecher²⁾ bereits dargestellten Äthylschwefelrhodanids mit Alkoholat unter Beachtung der im Versuchsteil gemachten Angaben zum Ziele:



Die analysenreine Verbindung stellt eine farblose, den widrigen Geruch des Mercaptans mit dem stechenden der Alkylthiosulfite in sich vereinigende Flüssigkeit dar. Sie ist brennbar, unlöslich in Wasser, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Nach F. Vieböck³⁾ ausgeführte Äthoxyl-Bestimmungen ergaben einwandfrei die Anwesenheit einer Äthoxylgruppe im Molekül. Unter gewöhnlichem Druck ist die Substanz unzersetzt destillierbar und siedet bei $108^0/724$ mm. Der Siedepunkt des isomeren Diäthylsulfoxyds liegt bei $102^0/17$ mm.

Viele Versuche betrafen die Oxydation dieses einfachen Äthylsulfensäure-Derivats. Vergleicht man seine Formel mit der des Sulfoxylsäure-diäthylesters, $S(O \cdot C_2H_5)_2$, so sollte der Sulfensäure-ester noch stärker reduzierend wirken. Diese Erwartung wird jedoch nicht erfüllt. Im Gegensatz zum Schwefelmonoxyd-diäthylacetal ist der neue Körper bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie gar nicht autoxydabel, weißes Selendioxyd wird nicht zu rotem Selen reduziert, Stickstoffdioxyd und Kaliumpermanganat in Aceton führten nicht zu definierten Reaktionsprodukten.

Dagegen gelingt es, den Sulfensäure-ester mit einer ätherischen Lösung von Äthylhypochlorit zum Sulfinsäure-ester zu oxydieren, eine Methode, die auch Sulfoxylsäure-ester in symmetrisches Diäthylsulfid überzuführen erlaubt. Vielleicht läßt sich der Unterchlorigsäure-ester, der nach Tr. Sandmeyer⁴⁾ unschwer zu bereiten ist, auch noch in anderen Fällen als sauberes, energisch wirkendes Oxydationsmittel verwenden. Außer ihm vermag nur noch Ozon bei tiefer Temperatur den Sulfensäure-ester mit einem Sauerstoff-Atom zu beladen, bei Raum-Wärme sogar in den Äthylsulfensäure-äthylester überzuführen. Der Grund für die Widerstandsfähigkeit des Sulfensäure-esters

¹⁾ A. Meuwsen u. H. Gebhardt, B. **69**, 937 [1936].

²⁾ H. Lecher u. M. Wittwer, B. **55**, 1474 [1922].

³⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, B. **63**, 2818 [1930].

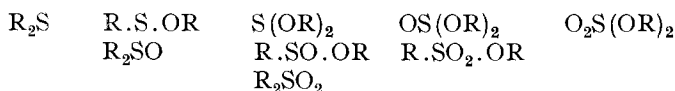
⁴⁾ B. **18**, 1768 [1885].

gegen Oxydationsmittel mag darin liegen, daß seine eine Molekülhälfte $C_2H_5.S$ gleichzeitig jene des so beständigen Diäthylsulfids ist und damit im Verhalten auch zu diesem überleitet.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von Ozon auf andere einfache Äthyl-Schwefel-Verbindungen beobachtet. Diäthylsulfid und das zugehörige Sulfoxyd werden in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung glatt zum entsprechenden Sulfon oxydiert. Als Endprodukt bei der Ozonisierung von Sulfensäure- bzw. Sulfinsäure-ester entsteht beidemale asymmetrischer Schwefligsäure-ester, während das Schwefelmonoxyd-diäthylacetal nicht weiter oxydierbares symmetrisches Diäthylsulfid liefert. Gemäß der sechsten Valenzstufe des Schwefels im Sulfon, Sulfonsäure-ester und Dialkylsulfat erfahren diese Verbindungen (außer einer oxydativen Zerstörung des Moleküls) keine weitere Beladung durch Sauerstoff.

Auch die Verseifung des Äthylsulfensäure-äthylesters wurde untersucht. Es gelang nicht, definierte Sulfenate zu erhalten, wie sie vielleicht von der einzigen, im freien Zustande bekannten α -Anthrachinonsulfensäure⁵⁾ gewonnen worden sind. Die Einwirkung methylalkoholischer Barytlaug führte zu Baryumsulfinat. Das wohl sich zuerst bildende Baryumsulfenat disproportioniert sich augenblicklich zu Sulfinat, welches isoliert werden konnte und zu Mercaptid, das sofort mit noch vorhandenem Sulfensäure-ester im Sinne der eingangs formulierten Umsetzung Disulfid entstehen läßt.

Der Äthylsulfensäure-äthylester schließt die letzte Lücke in der folgenden, nach steigendem Sauerstoffgehalt angeordneten Reihe von Äthyl-Verbindungen ($R = C_2H_5$) mit einem Schwefelatom.



Eine zusammenhängende Untersuchung ihrer wichtigsten physikalischen Eigenschaften wäre erwünscht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Äthylsulfensäure-äthylesters, $C_2H_5.S.O.C_2H_5$.

Nach den Angaben von H. Lecher⁶⁾ wurde aus Äthylmercaptan (Präparat „Merck“) und ätherischer Rhodanlösung eine ebensolche Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Äthylschwefelrhodanid bereitet. Sie wurde 2—3-mal mit jedesmal erneuertem Calciumchlorid 3—4 Stdn. vorgetrocknet und von den letzten Wasser-Spuren durch Einpressen von Natrium befreit. In einer Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen setzte man unter Eis-Kühlung und Schütteln eine absol. ätherische Suspension von 8.2 g frisch bereitetem alkoholfreiem Natriumäthylat zu und schüttelte das Ganze 4 bis längstens 6 Stdn. auf der Maschine. Die farblose Lösung wurde vom entstandenen Rhodanid abfiltriert und nach Verdunsten des Lösungsmittels der schwachgelbe Rückstand im Vak. destilliert. So gewann man im Verlaufe von 2 Arbeitstagen etwa 2 g (= 20% Ausb.) farblosen Äthylsulfensäure-äthylester vom Siedepunkt 38.2—38.5°/50 mm oder 42—42.5°/55 mm bzw. 107.8—108.5°/724 mm. Vor-

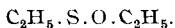
⁵⁾ K. Fries, B. 45, 2965 [1912].

⁶⁾ loc. cit.

aussetzung für die Erzielung selbst dieser schmalen Ausbeute ist, daß die Destillationen langsam und unter Feuchtigkeitsausschluß vollführt werden.

Die folgenden Daten sind an Präparaten verschiedener Darstellung gewonnen worden:

0.1122, 0.2083 g Sbst.: 0.1875, 0.3447 g CO₂, 0.0969, 0.1788 g H₂O. — 0.1596, 0.1626 g Sbst.: 0.3512, 0.3475 g BaSO₄. — 30.5, 23.9 mg Sbst.: 17.0, 13.5 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃ (Äthoxylgruppen-Bestimmung nach F. Vieböck). — 0.5296, 1.2703, 1.8108 g Sbst. in 22.0 g Benzol: Δ = 1.158°, 2.735°, 3.876° (kryoskop.).



Ber. C 45.28, H 9.43, S 30.19, OC₂H₅ 42.5, Mol.-Gew. 106.
Gef. „ 45.58, 45.13, „ 9.66, 9.60, „ 30.22, 29.35, „ 41.8, 42.4, „ 107, 108, 109.

Bei der obigen Darstellung kam 20% überschüssiges Äthylat zur Anwendung. Bei Umsetzung von äquivalenten Mengen wird das Äthylschwefelrhodanid nie völlig in den Äthylsulfensäure-ester übergeführt, das bei der nachfolgenden Destillation dann Verharzung bewirkt. Auch wenn mit 15% Alkoholat-Überschuß gearbeitet oder bei 20% Überschuß weniger als 4 Stdn. geschüttelt wird, macht sich dieselbe unangenehme Erscheinung geltend. Eine die Theorie um 30% übersteigende Alkoholat-Menge verringert die ohnehin kleine Ausbeute wieder. Sie ist im wesentlichen auf Disulfidbildung zurückzuführen. Aus dem im Kolben verbliebenen dunkelroten Öl konnte bei 39.8—40.8°/9—10 mm übergehendes Diäthyl-disulfid gewonnen werden. Ausb. 2.5 g (d. s. 40%, bezog. auf angewandtes Äthylmercaptan).

Etwas Ester wurde im verschlossenen Kolben 6 Monate bei Raumtemperatur verwahrt. Danach zeigte sich keinerlei äußerlich sichtbare Veränderung. Dem entsprach, daß der Äthoxylgehalt (ohne vorherige Destillation) derselbe geblieben war.

0.2328 g Sbst.: 13.01 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃.
C₂H₅ · S · O · C₂H₅. Ber. OC₂H₅ 42.5. Gef. OC₂H₅ 42.0.

Umsetzung von Natriummercaptid mit Äthylhypochlorit.

Zu 17 g ($\frac{1}{5}$ Mol) in 400 ccm absol. Äther suspendiertem Natriummercaptid wurden unter ständigem Schütteln und guter Außenkühlung langsam 600 ccm einer 2.8-proz. ätherischen Lösung von Unterchlorigsäure-äthylester ($\frac{1}{5}$ Mol = 16.1g) gegeben. Dabei verschwand die gelbe Farbe des Esters, und der Bodenkörper nahm schleimige Beschaffenheit an. Das Filtrat ergab nach Abdestillieren des Lösungsmittels eine zwischen 62.8—63.2°/33—34 mm übergehende Hauptfraktion, die sich als Diäthyl-disulfid erwies. Ausb. 6 g (d. s. 50% bezog. auf Mercaptid).

0.1724 g Sbst.: 0.1255 g H₂O, 0.2544 g CO₂. — 0.1874 g Sbst.: 0.6883 g BaSO₄.
(C₂H₅)₂S₂. Ber. C 39.4, H 8.2, S 52.3.
Gef. „ 40.3, „ 8.1, „ 50.5.

Umsetzung von Äthylsulfensäure-äthylester mit Natriummercaptid.

Zu einer Suspension von 2.1 g Natriummercaptid ($\frac{1}{40}$ Mol) in 70 ccm absol. Äther wurden unter guter Kühlung und Umschütteln 2.65 g ($\frac{1}{40}$ Mol) Sulfensäure-ester gelöst in 20 ccm Äther gegeben. Die eintretende Reaktion zeigte sich durch starke Erwärmung des Gemisches an; gleichzeitig verschwand der charakteristische Geruch des Esters. Nach beendeter Umsetzung wurde

auf die übliche Weise aufgearbeitet und ein zwischen 36—36.3°/7—8 mm restlos übergehendes Diäthylsulfid erhalten. Ausb. 2.3 g (d. s. 76% d. Th.).

0.1934 g Sbst.: 0.7365 g $BaSO_4$.

$(C_2H_5)_2S_2$. Ber. S 52.3. Gef. S 52.5.

Oxydation mit ätherischer Äthylhypochlorit-Lösung.

a) 6 g in 20 ccm absol. Äther gelöstes und außen gut gekühltes Schwefelmonoxyd-diäthylacetal ($\frac{1}{20}$ Mol) wurden unter Umschütteln allmählich mit 250 ccm einer 1.6-proz. Äthylhypochlorit-Lösung ($\frac{1}{20}$ Mol) versetzt. Die Umsetzung war am Verschwinden der gelben Farbe der Hypochlorit-Lösung erkennbar. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte die anschließende Destillation ein zwischen 54.8—55°/15 mm siedendes Diäthylsulfid. Ausb. 5 g; d. s. 72% d. Th.

b) Zu 2.1 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Äthylsulfensäure-äthylester in 20 ccm absol. Äther wurden unter Eiskühlung 65 ccm einer 2.5-proz. ätherischen Äthylhypochlorit-Lösung (d. s. 1.6 g = $\frac{1}{50}$ Mol) gegeben. Sofort fiel ein farbloser, fein krystalliner Körper aus, der bei etwa 13° schmolz, beim nachfolgenden Abkühlen der ätherischen Lösung auf -10° jedoch nicht wieder entstand. Es dürfte sich um eine labile Anlagerungsverbindung von Äthylhypochlorit an Äthylsulfensäure-ester handeln, die unter Abspaltung von Chloräthyl den Äthylsulfensäure-ester liefert. Er ging nach Verdunsten des Äthers zwischen 62—63°/15—16 mm über. Ausb. 1.6 g (d. s. 76% d. Th.).

0.1587 g Sbst.: 0.2297 g CO_2 , 0.1177 g H_2O . — 0.2216 g Sbst.: 0.4221 g $BaSO_4$. — 44.7 mg Sbst.: 21.22 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$ (Äthoxyl-Bestimmung nach F. Vieböck).

$C_2H_5 \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$. Ber. C 39.35, H 8.20, S 26.23, OC_2H_5 36.9.

Gef. „ 39.47, „ 8.29, „ 26.16, „ 35.6.

Oxydation mit Ozon.

a) In 40 ccm vorher über Phosphorperoxyd destilliertem Tetrachlorkohlenstoff wurden 2.1 g ($\frac{1}{50}$ Mol) Äthylsulfensäure-äthylester gelöst. Unter Außenkühlung mit Eis-Kochsalz wurde während 8 Stdn. etwa 6-proz. Ozon (6—8 l je Stde.) eingeleitet. Das nicht verbrauchte Ozon scheidet aus einer nachgeschalteten Jodkali-Lösung Jod ab. Nach Abdunsten des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe ergab die anschließende Destillation 1.7 g (d. s. 70% d. Th.) zwischen 51.5—52°/8—9 mm siedenden Äthylsulfensäure-äthylester.

0.2587 g Sbst.: 0.4873 g $BaSO_4$. — 28.4 mg Sbst.: 13.85 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$.

$C_2H_5 \cdot SO \cdot O \cdot C_2H_5$. Ber. S 26.2, OC_2H_5 36.9.

Gef. „ 25.9, OC_2H_5 36.6.

b) Der so gewonnene Äthylsulfensäure-äthylester (1.5 g) wurde nochmals in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nun bei Raumtemperatur Ozon eingeleitet, bis die Flüssigkeit durch gelöstes Ozon blau gefärbt erschien, was etwa nach 12 Stdn. der Fall war. Aus der Lösung wurden 1.2 g (d. s. 70% d. Th.) zwischen 88.5—89°/8—9 mm destillierender Äthylsulfensäure-äthylester erhalten.

0.2221 g Sbst.: 0.3694 g $BaSO_4$. — 38.5, 39.5 mg Sbst.: 16.49, 16.78 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$.

$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Ber. S 23.2, OC_2H_5 32.6.

Gef. „ 22.8, OC_2H_5 32.2, 31.9.

Ein Vergleichsversuch mit auf anderem Wege bereiteten⁷⁾ Äthylsulfinsäure-äthylester führte zu demselben Ergebnis.

Der Äthylsulfensäure-äthylester läßt sich also unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit Ozon bis zum Äthylsulfinsäure-ester, bei Raumtemperatur hingegen bis zum Äthylsulfonsäure-ester oxydieren.

c) Analog zu obigen Versuchen wurden in 4.5 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Diäthylsulfid bzw. 1.8 g Diäthylsulfoxyd in der vorhin gebrauchten Menge Lösungsmittel unter Kühlung Ozon eingeleitet. Bald nach Ingangsetzen des Versuches schied sich im Einleitungsrohr ein farbloser, krystalliner Körper ab, der sich im Laufe der Zeit (12 Std.) vermehrte. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wurde er mit wenig Benzol gelöst und durch Petroläther wieder ausgefällt. Es war Diäthylsulfon. Schmp. 71—72°. Ausb. 3.5 bzw. 1.7 g (d. s. 57 bzw. 80% d. Th.).

0.2123 g Sbst.: 0.3980 g BaSO₄.

(C₂H₅)₂SO₂. Ber. S 26.2. Gef. S 25.8.

Diäthylsulfoxyd konnte als Oxydationsprodukt des Diäthylsulfids nicht beobachtet werden.

Verseifung von Äthylsulfensäure-äthylester.

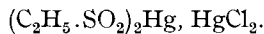
0.7 g Ester wurden mit 7 ccm 0.65-*n*-methylalkohol. Barytlaug auf einmal versetzt. Nach wenigen Sek. fiel unter starker positiver Wärmetönung ein krystalliner, weißer Niederschlag aus, der sich als reines Bariumsulfinat erwies.

6.850 mg Sbst.: 3.752 mg CO₂, 1.795 mg H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 0.0900 g BaSO₄.
— 0.1092 g Sbst.: 0.1561 g BaSO₄.

(C₂H₅·SO₂·O)₂Ba. Ber. C 14.9, H 3.1, Ba 42.4, S 19.8.

Gef. „ 14.9, „ 2.9, „ 42.1, „ 19.6.

Ein Kontrollversuch mit etwa 1 g Sulfensäure-ester bestätigte das obige Ergebnis.



Gibt man zu einer kalt gesättigten wäbr. Lösung von Magnesium-äthyl-sulfinat eine ebensolche von QuecksilberII-chlorid, so erhält man farblose, feine Schuppen, die unlöslich in Alkohol und Äther, löslich hingegen in heißem Wasser sind. Die Analyse wurde mit dem über konz. Schwefelsäure getrockneten Körper ausgeführt:

0.1918, 0.3534, 0.2992 g Sbst.: 0.1361, 0.2489, 0.2116 g HgS. — 0.2761 g Sbst.: 0.1157 g AgCl. — 0.4817 g Sbst.: 0.3324 g BaSO₄.

(C₂H₅·SO₂)₂Hg, HgCl₂. Ber. Hg 60.8, Cl 10.8, S 9.7.

Gef. „ 61.2, 60.7, 60.9, „ 10.5, „ 9.5.

Auch bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der Zuwendung von Mitteln aus dem Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

⁷⁾ A. Meuwsen u. H. Gebhardt, loc. cit.