

kleinen Anteilen zugesetzt, bis die Reaktion der wäßrigen Lösung dauernd alkalisch gegen Phenolphthalein blieb. Durch Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Benzoesäure in Freiheit gesetzt und durch Schütteln in die Benzol-lösung übergeführt. Die salzsaure Lösung wurde wiederholt ausgeäthert, hierauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt und destilliert. Mit den Wasserdämpfen ging eine flüchtige Base über, die durch Zusatz von 2.46 ccm etwa 60-proz. Perchlorsäure (d 1.54) neutralisiert wurde (Indicator Methylrot), bis zur kongosauren Reaktion aber noch weitere 1.38 ccm Perchlorsäure verbrauchte. Die Lösung der Perchlorate wurde eingedampft. Sie enthielt aber noch ein in Wasser schwer lösliches Perchlorat, das aus der gekühlten Lösung abgesaugt wurde. Aus der wäßrigen Lauge wurde nach Zusatz von Kalilauge die wasserdampflichtige Base übergetrieben. Das Destillat wurde mit Kaliumhydroxyd gesättigt und ausgeäthert. Durch Zugabe von 3.0 g *p*-Nitrophenol zur Ätherlösung wurde das krystallisierte *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins abgeschieden, das filtriert und mit Äther und Petroläther gewaschen wurde. Die Verbindung schmolz bei 182° und wurde durch den Mischschmelzpunkt mit dem auf anderem Wege hergestellten *p*-Nitrophenolat des Triäthylendiamins identifiziert.

179. Horst Böhme und Harriet Fischer: Über die Einwirkung von Ozon auf Thioäther.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1942.)

Ozon wird im chemischen Laboratorium fast ausschließlich zur Darstellung von Ozoniden verwandt, daneben auch gelegentlich als reines Oxydationsmittel. So hat man u. a. einzelne Alkohole zu Aldehyden, andere, sowie verschiedene Äther, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren zu Derivaten des Hydroperoxyds und Jodbenzol zu Jodosobenzol oxydiert¹⁾, ohne daß dieses Verfahren bisher aber weitergehendes Interesse beanspruchen kann. Auch die Einwirkung von Ozon auf schwefelhaltige Substanzen ist schon früher untersucht worden. Verschiedene anorganische Sulfide wurden bereits von Schönbein²⁾ durch Ozon in die entsprechenden Sulfate überführt, während Th. Weyl³⁾ Ozon auf einzelne organische Schwefelverbindungen einwirken ließ. Er stellte fest, daß mit Thiophen und Phenylsenföle keine Umsetzung eintrat, während bei der Einwirkung auf Kaliumrhodanid, Thioharnstoff und Diphenylthioharnstoff Schwefel abgespalten wurde, der z. Tl. weiter zu Schwefelsäure oxydiert wurde. Weitere Untersuchungen sind anscheinend bisher nicht durchgeführt worden, obgleich die Annahme relativ naheliegend scheint, daß man durch Einwirkung von Ozon auf Thioäther auf einfachste Weise zu Sulfoxyden oder Sulfonen gelangen kann.

Bei der Bearbeitung von Substanzen, die bei den in der Chemie der organischen Schwefelverbindungen üblichen Oxydationsmethoden (Kaliumpermanganat, Salpetersäure, Eisessig-Wasserstoffperoxyd) zersetzt werden, haben wir infolgedessen geprüft, ob sich Ozon zur Oxydation von Thioäthern

¹⁾ Vergl. E. Fonrobert in Houben, Methoden d. organ. Chemie, 3. Aufl., Leipzig 1930.

²⁾ Vergl. Gmelin, 6. Aufl., Heidelberg 1872.

³⁾ Chem.-Ztg. 25, 292 [1901].

eignet. Unsere Erwartungen wurden erfüllt und wir erhielten beim Einleiten von Ozon in die eisgekühlten Chloroform-Lösungen verschiedener Thioäther in den meisten Fällen die zugehörigen Sulfone in quantitativer Ausbeute (z. B. Dimethylsulfid, Diäthylsulfid, β,β' -Dichlor-diäthylsulfid, Methyl-phenyl-sulfid, Äthyl-benzyl-sulfid, Dibenzylsulfid). Intermediär dürfte dabei die Bildung von Sulfoxyden anzunehmen sein. Es gelingt nämlich, diese bei nicht ausreichendem Einleiten von Ozon zu isolieren, wie wir am Beispiel des Dibenzyl-sulfoxyds nachweisen konnten. In einem Falle scheint es darüber hinaus, als ob die Oxydation auf der Stufe des Sulfoxyds stehen bleibt; beim Einleiten von Ozon in die Lösung des Chlormethyl-äthylsulfids⁴⁾ wurde ein Produkt erhalten, dessen Eigenschaften von denen des bereits beschriebenen Sulfons völlig abweichen und dessen Analysendaten auf das Sulfoxyd stimmen.

Die Oxydation der Thioäther zu Sulfonen oder Sulfoxyden mit Hilfe von Ozon ist experimentell denkbar einfach und bequem durchzuführen. Für größere Ansätze ist sie aus praktischen Gründen aber weniger geeignet. Eine Bereicherung der Methodik dürfte sie fraglos aber bei solchen Verbindungen darstellen, von denen man nur geringe Mengen zur Verfügung hat, da hierbei keinerlei Substanzverluste eintreten können, sowie bei solchen Stoffen, die bei den üblichen Oxydationsverfahren zersetzt werden; hier tritt die neue Methode gleichwertig neben die Oxydation mit Benzopersäure⁵⁾ oder Phthalmonopersäure⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Oxydationen wurden in allen Fällen so durchgeführt, daß 2—3 g des reinen Thioäthers in etwa 50 ccm absol. Chloroform gelöst und bei 0° mit ozonhaltigem Sauerstoff durch mehrstündiges Einleiten gesättigt wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur oder bei 0° im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus den jeweils angegebenen Lösungsmitteln umkrystallisiert bzw. destilliert. Die Identität der krystallisierten Verbindungen wurde meist durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat sichergestellt.

Dimethylsulfon, Schmp. 109° (aus Methylalkohol-Äther).

Diäthylsulfon, Schmp. 70° (aus Äther).

β,β' -Dichlor-diäthylsulfon, Schmp. 56° (aus Wasser).

Methyl-phenyl-sulfon, Schmp. 88° (aus Wasser).

Äthyl-benzyl-sulfon, Schmp. 84° (aus Wasser).

Dibenzylsulfon, Schmp. 151° (aus Äthylalkohol).

Dibenzylsulfoxyd, aus dem Sulfid bei nicht ausreichendem Einleiten von Ozon, Schmp. 133° (aus Wasser).

Chlormethyl-äthyl-sulfoxyd, aus dem Sulfid beim Sättigen mit Ozon, Abdestillieren des Lösungsmittels bei 0° und fraktionieren. Sdp._{0.2} 70°, bei Drucken über 2 mm tritt Zersetzung ein.

0.3507 g Sbst.: 0.4039 g AgCl. — 0.1273 g Sbst.: 0.2312 g BaSO₄.
C₃H₇OClS. Ber. Cl 28.34, S 25.20. Gef. Cl 28.5, S 24.9.

⁴⁾ H. Böhme, B. **69**, 1610 [1936].

⁵⁾ I. N. Lewin, Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 282 [1927].

⁶⁾ H. Böhme, B. **70**, 379 [1937].