

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

87. Jahrg. Nr. 7

S. 947 - 1078

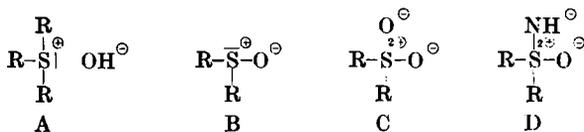
147. Dietrich Jerchel, Lore Dippelhofer und Dorle Renner:
Über langkettige Sulfoxyde, Sulfone und Sulfoximine

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz und dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 1. April 1954)

In der vorliegenden Arbeit werden Darstellung und Eigenschaften einer Reihe von einen langen Alkylrest tragenden Sulfiden, Sulfoxyden, Sulfonen und Sulfoximinen sowie einiger Disulfide, Disulfoxyde und Disulfone mit verschiedenen langen CH_2 -Ketten zwischen den S-Atomen beschrieben. Von 2 Reihen solcher Körper wurden die UR-Spektren gemessen. Den verschiedenen Schwefelverbindungen konnten charakteristische Banden zugeordnet werden.

Langkettige Aminoxyde zeigen auf Grund ihres den quartären Ammoniumverbindungen analogen Molekülbaus in wäßrigen Lösungen Oberflächenaktivität und wirken gegenüber Bakterien wachstumshemmend¹⁾. Bei langkettigen Sulfoniumverbindungen (A), deren Eigenschaften weitgehend denen der Ammoniumverbindungen entsprechen, besteht formale Analogie zu Sulfoxyden (B), Sulfonen (C) und Sulfoximinen (D).



Um die Eigenschaften dieser Verbindungen vergleichend kennenzulernen, wurde eine Reihe von ihnen mit verschiedenen langen Alkylresten und einer oder zwei der genannten Gruppen dargestellt. Die Untersuchung ergab, daß langkettige Sulfoxyde in bezug auf ihre die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen erniedrigende Wirkung noch als Seifen anzusprechen sind. Gegenüber Bakterien konnte keine erhebliche Wirkung festgestellt werden. Langkettige Sulfone sind demgegenüber in Wasser außerordentlich schwer löslich und zeigen nur noch andeutungsweise Oberflächeneffekte. Dies ist ein Zeichen für die im Vergleich weitaus geringere Polarität der Sulfongruppe. Die von uns zum Vergleich mit herangezogenen langkettigen Sulfoximine sind in ihren Eigenschaften den Sulfonen weitgehend ähnlich.

In Tafel 1 sind die dargestellten Verbindungen mit ihren Siede- bzw. Schmelzpunkten aufgeführt. Im folgenden sollen sie geordnet unter den Gesichtspunkten Sulfide, Sulfoxyde, Sulfone und Sulfoximine besprochen werden (Tafel 1 S. 948).

¹⁾ D. Jerchel u. G. Jung, Chem. Ber. 85, 1130 [1952].

Tafel I. Verzeichnis der dargestellten Verbindungen

Alkyl-methyl-sulfide	-sulfoxyde	-sulfone	
R · S · CH ₃	R · S · CH ₃	R · S · CH ₃	
R =	↓ O	O ↙ ↘ O O	
C ₈ H ₁₇ 108°/40 Torr (I)	40° (XV)	62° (XXIX)	
C ₁₂ H ₂₅ 135°/15 Torr (II)	64° (XVI)	79–80° (XXX)	
C ₁₆ H ₃₃ 183°/20 Torr (III)	75° (XVII)	88° (XXXI)	
Äthylen-bis-decylsulfid	-bis-decylsulfoxyd	-bis-decylsulfon	
R · S · [CH ₂] ₂ · S · R	R · S · [CH ₂] ₂ · S · R	R · S · [CH ₂] ₂ · S · R	
R =	↓ O ↓ O	O ↙ ↘ O ↙ ↘ O	
C ₁₀ H ₂₁ 42°–45° (IV)	139–140° (XVIII)	161° (XXXII)	
Tetramethylen-bis-methyl-sulfid	-bis-methylsulf-oxyd		-bis-methyl-sulfoximin
R · S · [CH ₂] ₄ · S · R	R · S · [CH ₂] ₄ · S · R		R · S · [CH ₂] ₄ · S · R
R =	↓ O ↓ O		NH ↙ O ↘ O ↙ NH
CH ₃ 115°/26 Torr (V)	110–111° (XIX)		138° (XL)
Hexamethylen-bis-alkylsulfide	-bis-alkylsulfoxyde	-bis-alkylsulfone	
R · S · [CH ₂] ₆ · S · R	R · S · [CH ₂] ₆ · S · R	R · S · [CH ₂] ₆ · S · R	
R =	↓ O ↓ O	O ↙ ↘ O ↙ ↘ O	
CH ₃ 140°/19 Torr (VI)	113–114° (XX)	162–163° (XXXIII)	
C ₈ H ₁₇ 33–34° (VII)	117–118° (XXI)	139° (XXXIV)	
C ₁₂ H ₂₅ 52° (VIII)	120° (XXII)	143° (XXXV)	
C ₁₆ H ₃₃ 61–62° (IX)	118–119° (XXIII)	139° (XXXVI)	
Dekamethylen-bis-methyl-sulfid	-bis-methylsulf-oxyd	-bis-methylsulfon	
R · S · [CH ₂] ₁₀ · S · R	R · S · [CH ₂] ₁₀ · S · R	R · S · [CH ₂] ₁₀ · S · R	
R =	↓ O ↓ O	O ↙ ↘ O ↙ ↘ O	
CH ₃ 206°/19 Torr (X)	119–120° (XXIV)	131° (XXXVII)	
Dihexyl-sulfid	-sulfoxyd	-sulfon	-sulfoximin
R · S · R	R · S · R	R · S · R	R · S · R
R =	↓ O	O ↙ ↘ O	NH ↙ O ↘
C ₆ H ₁₃ 142–143°/18 Torr (XI)	60° (XXV)	74° (XXXVIII)	61° (XLI)
Cetyl-phenyl-sulfid	-sulfoxyd	-sulfon	-sulfoximin
R · S · C ₆ H ₅	R · S · C ₆ H ₅	R · S · C ₆ H ₅	R · S · C ₆ H ₅
R =	↓ O	O ↙ ↘ O	NH ↙ O ↘
C ₁₆ H ₃₃ 47° (XII)	62° (XXVI)	53° (XXXIX)	56° (XLII)
Alkyl- <i>p</i> -oxyphenyl-sulfide	-sulfoxyde		
R · S · C ₆ H ₄ · OH(<i>p</i>)	R · S · C ₆ H ₄ · OH(<i>p</i>)		
R =	↓ O		
C ₁₂ H ₂₅ 88° (XIII)	51° (XXVII)		
C ₁₈ H ₃₃ 96° (XIV)	62° (XXVIII)		

Die Darstellung sowohl der Mono- als auch der Disulfide erfolgte aus den Mercaptiden durch Umsetzung mit Alkylhalogeniden²⁾.

Zur Synthese der Monosulfide kann man entweder vom langkettigen Bromid und dem kurzgekettigen Mercaptid oder umgekehrt ausgehen. Jedoch ergab die Verwendung der erstgenannten Ausgangsprodukte wesentlich bessere Ausbeuten. Bei der Darstellung von Cetyl-methyl-sulfid entstand aus Cetylmercaptid und Methyljodid in überwiegender Menge Cetyl-dimethyl-sulfoniumjodid, so daß hier nur die Umsetzung des Cetylhalogenids mit Natrium-methylmercaptid zum Ziel führte. Die Durchführung der Synthese der Disulfide wurde grundsätzlich in gleicher Weise vorgenommen. Disulfide mit langen Außenketten waren aus langkettigen Mercaptiden und Dihalogenverbindungen, solche mit kurzen Resten und längeren Mittelketten aus den Dimercaptiden und Alkylhalogenid am besten zugänglich.

Sulfoxyde ließen sich auf verschiedene Weise aus den ihnen entsprechenden Sulfiden durch Oxydation erhalten. Einmal führte Anwendung von Salpetersäure zum Ziel, jedoch konnten wir mit Perhydrol in wäßriger oder acetonischer Lösung bessere Ausbeuten erzielen.

Die Darstellung der Mono- und Disulfoxyde mit langen Ketten war häufig auch in Aceton unergiebig. Hier kam als Lösungsmittel Eisessig erfolgreich zur Anwendung. In Tafel 2 sind Sulfide aufgeführt, die sowohl in Aceton als auch in Eisessig oxydiert werden können, neben solchen, die nur in Eisessig reagierten. Die Leichtigkeit, mit der die Oxydation vor sich geht, nimmt in Pfeilrichtung ab.

Tafel 2. Darstellung der Sulfoxyde

Oxydation mit Perhydrol in Aceton oder Eisessig		Oxydation mit Perhydrol nur in Eisessig möglich	
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$	leicht ↓ schwer oxydierbar	$\text{C}_6\text{H}_{17}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_{17}$	leicht
$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_{10}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$		$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	↓
$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$		$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{S}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{S}\cdot\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	schwer oxydierbar
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$			
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_3$			

Zur Kennzeichnung der Sulfoxyde war es notwendig, ein Titrationsverfahren anzuwenden, konnte doch durch Elementaranalyse nicht entschieden werden, ob im Falle der Disulfoxyde ein S-Atom zum Sulfon oder beide S-Atome zum Sulfoxid oxydiert worden waren. K. Fries und W. Vogt³⁾ sowie A. Gutmann⁴⁾ wiesen darauf hin, daß Sulfoxyde aus Kaliumjodidlösungen Jod in Freiheit zu setzen vermögen. Die von uns dargestellten langkettigen Verbindungen konnten in Tetrahydrofuran/Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure jodometrisch bestimmt werden.

Auch zur Darstellung der Sulfone sind die in der Literatur beschriebenen Oxydationsmöglichkeiten sehr zahlreich. Allgemein wurde hier überschüssiges Oxydationsmittel angewandt. Wir benutzten sowohl Kaliumpermanganat als auch Perhydrol in Eisessig.

²⁾ R. Kuhn u. O. Dann, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 1092 [1940].

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **381**, 312 [1911].

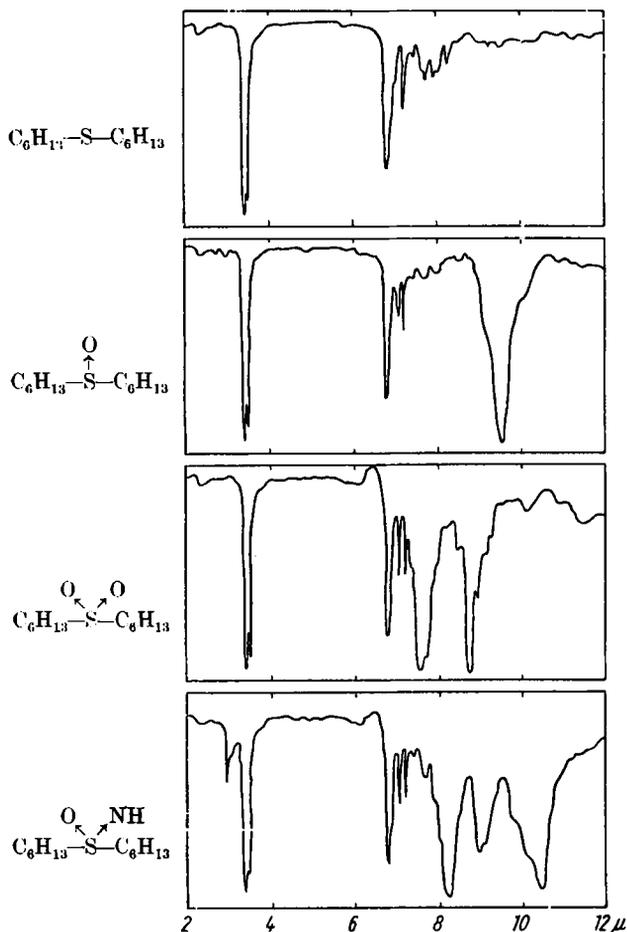
⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 635 [1914], Anm.

Bei dem Gebrauch von Kaliumpermanganat erwies sich die Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Mangandioxyhydrat als sehr verlustreich. Mit Perhydrol konnten demgegenüber die gewünschten Sulfone in guten Ausbeuten gewonnen werden. Zur Vollständigkeit der Reaktion war gutes Rühren und Erwärmen unerlässlich.

Die Synthese der Sulfoximine⁵⁾ erfolgte unter den Bedingungen der Schmidtschen Reaktion. Die Sulfoxyde wurden in Chloroform gelöst; zu dieser Lösung ließ man nach Zugabe von konz. Salzsäure als Katalysator bei 35–50° langsam Stickstoffwasserstoffsäure, in Chloroform gelöst⁶⁾, zutropfen.

Nach Beendigung der Reaktion konnte beim Versetzen mit Eiswasser und Ausschütteln unumgesetztes langkettiges Sulfoxyd zum größten Teil im Chloroform, das Sulfoximin dagegen als schwefelsaures Salz in der wäßr. Phase aufgefunden werden. Trug das Sulfoximin den Hexadecylrest, so fand es sich auch in der Chloroformschicht.

Zur Feststellung der Wirkung an Staphylokokken konnte wegen ihrer Löslichkeit nur *p*-Oxyphenyl-dodecyl-sulfid (XIII) und -sulfoxyd (XXVII) sowie *p*-Oxyphenyl-hexadecyl-sulfoxyd (XXVIII) herangezogen werden. Die Ergebnisse zeigt Tafel 3. Es ist ersichtlich, daß *p*-Oxyphenyl - dodecyl - sulfoxyd



Abbild. 1. UR-Spektren von Dihexyl-sulfid (XI), -sulfoxyd (XXVI), -sulfon (XXXIX) und -sulfoximin (XLI), 2-proz. in Kohlenstofftetrachlorid

eine beträchtliche Wachstumshemmung bewirkt, diese Wirkung jedoch in Anwesenheit von Serum stark zurückgeht. Diese Substanz zeigte gegenüber *Bact. coli* nur schwache Wirksamkeit; der Grenzwert der vollständigen Wachstumshemmung lag bei 1:1000.

⁵⁾ F. Misani, T. W. Fair u. L. Reiner, J. Amer. chem. Soc. **73**, 459 [1951].

⁶⁾ J. v. Braun, Liebigs Ann. Chem. **490**, 125 [1932].

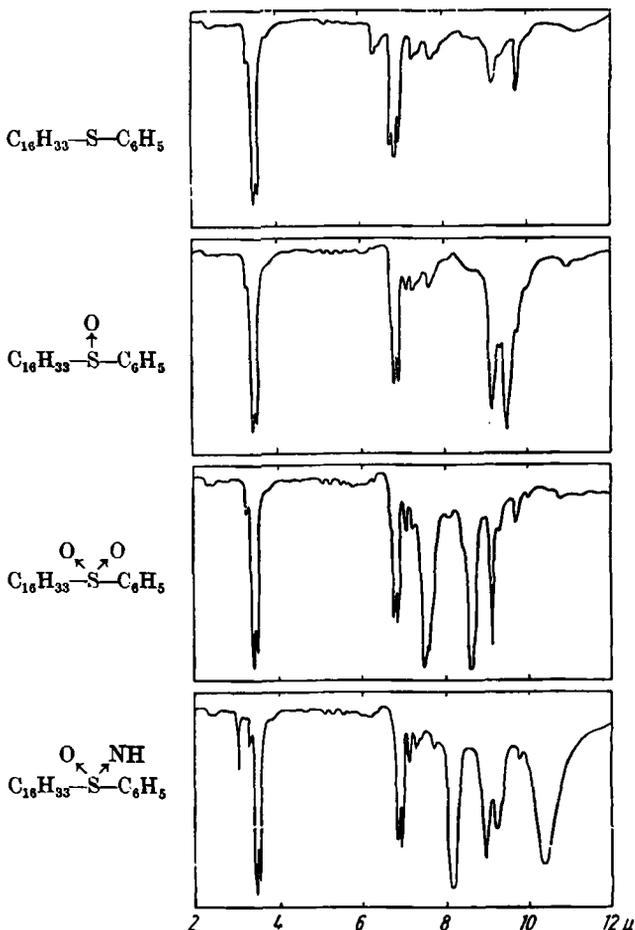
⁷⁾ Eine Reihe UR-Spektren von Sulfoxyden und Sulfonen wurden von K. C. Schreiber, Analytic. Chem. **21**, 1168 [1949], gemessen.

Tafel 3. Wachstumsbeeinflussung an *Staph. aureus* 511 in Fleischwasser

	Grenzwerte der Hemmung	
	ohne	mit 10% Pferdeserum
<i>p</i> -Oxyphenyl-dodecyl-sulfid	1:1100 +	—
<i>p</i> -Oxyphenyl-dodecyl-sulfoxyd	1:110000 -	1:17000 -
	1:170000 +	1:51000 +
<i>p</i> -Oxyphenyl-hexadecyl-sulfoxyd	1:1700 -	—
	1:5100 +	

Zur Charakterisierung einiger Sulfide, Sulfoxyde, Sulfone und Sulfoximine wurden deren Ultrarotspektren⁷⁾ aufgenommen. Die Abbild. 1 und 2 zeigen die Gegenüberstellung

von zwei aus je vier vergleichbaren Substanzen bestehenden Gruppen. So bemerkt man bei dem rein aliphatisch substituierten Dihexylsulfid zwei besonders deutlich hervortretende Banden bei 3.4 und 6.8 μ , welche den CH-Bindungen zugeordnet werden können. Beim entsprechenden Sulfoxyd tritt zusätzlich eine starke Bande bei 9.60 μ auf. Das dazugehörige Sulfon bringt zwei Banden bei 7.6 und 8.8 μ . Die Betrachtung des Spektrums des Sulfoximins zeigt das Auftreten von zwei starken (8.25 und 10.43 μ) und zwei schwächeren (8.98 und 9.10 μ) Banden. Für die in die Untersuchung einbezogenen Hexadecyl-phenyl-Verbindungen ergaben sich in ihren charakteristischen Banden außerordentlich ähnliche Spektren. Das Sulfid zeigt neben den CH-Frequenzen die bekannten Banden des monosubstituierten Phenylrings. Das hierher gehörende Sulfoxyd bringt zusätzlich Absorption



Abbild. 2. UR-Spektren von Hexadecyl-phenyl-sulfid (XII), -sulfoxyd (XXVI), -sulfon (XXXIX) und -sulfoximin (XLII), 2-proz. in Kohlenstofftetrachlorid

neben den CH-Frequenzen die bekannten Banden des monosubstituierten Phenylrings. Das hierher gehörende Sulfoxyd bringt zusätzlich Absorption

bei 9.18 μ , das Sulfon zeigt wieder Banden bei 7.55 und 8.68 μ sowie bei 8.95 und 9.25 μ in Analogie zur entsprechenden aliphatisch substituierten Verbindung. Diese Analogie gilt auch für das Sulfoximin dieser Reihe mit seinen Banden bei 8.15, 10.40, 8.95 und 9.25 μ .

Wir danken Herrn Dr. W. Otting für die Messung der Ultrarotspektren sowie Frl. U. Dörnbrack für die Durchführung der Bakterienversuche.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Sulfide und Disulfide

Zur Darstellung der in Tafel 4 aufgeführten Sulfide und Disulfide bedienten wir uns des von R. Kuhn und O. Dann²⁾ angegebenen Verfahrens. Mercaptane wurden mit Alkylbromiden in äquivalenten Mengen unter Zusatz von Natriumäthylat in absol. Alkohol umgesetzt. Das in unsere Untersuchungen einbezogene *n*-Cetyl-phenyl-sulfid konnte durch Umsetzung von Cetyl bromid mit Bleithiophenolat bei 180–200° während 2 Stdn. erhalten werden.

Tafel 4. Sulfide und Disulfide

Substanz	Sdp. bzw. Schmp.	Ausb. (% d.Th.)	Krist. aus:	Analyse
Äthylen-bis-decylsulfid (IV) .. C ₂₂ H ₄₆ S ₂ (374.7)	106°/19 Torr 42–42.50	70	Alkohol	Ber. C 70.50 H 12.37 Gef. C 71.00 H 12.60
Tetramethylen-bis-methylsulfid (V) .. C ₆ H ₁₄ S ₂ (150.3)	115°/26 Torr	73	—	Ber. C 47.94 H 9.39 S 42.65 Gef. C 47.16 H 9.29 S 40.05
Hexamethylen-bis-methylsulfid (VI) .. C ₈ H ₁₈ S ₂ (178.3)	140°/19 Torr	85	—	Ber. C 53.88 H 10.18 Gef. C 54.30 H 10.42
Hexamethylen-bis-octylsulfid (VII) .. C ₂₂ H ₄₆ S ₂ (374.7)	33–34°	96	Alkohol	Ber. C 70.51 H 12.37 Gef. C 70.30 H 11.80
Hexamethylen-bis-dodecylsulfid (VIII) .. C ₃₀ H ₆₂ S ₂ (486.9)	52°	73	Alkohol	Ber. C 73.96 H 12.83 Gef. C 73.55 H 12.64
Hexamethylen-bis-cetylsulfid (IX) .. C ₃₈ H ₇₈ S ₂ (599.1)	61–62°	70	Alkohol	Ber. C 76.17 H 13.10 Gef. C 76.30 H 12.76
Dekamethylen-bis-methylsulfid (X) .. C ₁₈ H ₂₆ S ₂ (234.3)	206°/19 Torr	72	—	Ber. C 61.51 H 11.18 Gef. C 61.94 H 11.14
Di- <i>n</i> -hexyl-sulfid (XI) ..	142–143°/ 18 Torr	81	—	—
<i>n</i> -Cetyl-phenyl-sulfid (XII) .. C ₂₂ H ₃₈ S (334.6)	47°	86	Aceton	Ber. C 78.96 H 11.44 S 9.58 Gef. C 78.84 H 11.16 S 9.37
<i>n</i> -Dodecyl- <i>p</i> -oxyphenyl-sulfid (XIII) .. C ₁₈ H ₃₀ S (294.5)	88°	76	Benzol	Ber. C 73.40 H 10.28 S 10.88 Gef. C 73.33 H 10.22 S 11.02
<i>n</i> -Cetyl- <i>p</i> -oxyphenyl-sulfid (XIV) .. C ₂₂ H ₃₈ OS (350.6)	96°	97	Benzol u. Methanol	Ber. C 75.36 H 10.92 S 9.14 Gef. C 75.42 H 10.95 S 9.22

Darstellung der Sulfoxyde und Disulfoxyde

Die in Tafel 5 zusammengestellten Sulfoxyde entstanden durch Oxydation der Sulfide mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd in Aceton oder Eisessig während einiger Stunden. Das Oxydationsmittel wurde bei Zimmertemperatur hinzugefügt und der Ansatz im Anschluß daran unter gutem Rühren bei 60–70° gehalten. In einigen Fällen führte mehrstündiges Stehenlassen bei Zimmertemperatur (Tetramethylen-bis-methylsulfoxyd, Hexamethylen-bis-methylsulfoxyd, Tetramethylen-bis-octylsulfoxyd) in einigen anderen 1–2 Stdn. dauerndes Erhitzen beim Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels Aceton (Octyl-methylsulfoxyd, Di-hexyl-sulfoxyd, Dodecyl-methylsulfoxyd) zum Ziel. Kam Eisessig zur Anwendung, dann mußte, um Weiteroxydation zu vermeiden, mit der ber. Menge an Wasser-

Tafel 5. Sulfoxyde und Disulfoxyde

Substanz	Schmp.	Ausb. (% d.Th.)	Krist. aus:	Analyse
<i>n</i> -Octyl-methyl-sulfoxyd (XV) C ₉ H ₂₀ OS (176.3)	40–40.5°	75	Petrol- äther	Ber. C 61.31 H 11.45 Gef. C 61.07 H 11.42
<i>n</i> -Dodecyl-methyl-sulfoxyd (XVI)	64°	90.5	Alkohol	Ber. C 67.17 H 12.14 Gef. C 67.27 H 12.16
<i>n</i> -Cetyl-methyl-sulfoxyd (XVII)	75°	83	Alkohol	Ber. C 70.77 H 12.58 Gef. C 70.79 H 12.60
Äthylen-bis- <i>n</i> -decylsulfoxyd (XVIII)	139–140°	74	Benzol	Ber. C 64.96 H 11.40 Gef. C 64.84 H 11.52
Tetramethylen-bis-dimethyl- sulfoxyd (XIX)	110–111°	64	Essig- ester	Ber. C 39.52 H 7.89 Gef. C 39.19 H 7.74
Hexamethylen-bis-methyl- sulfoxyd (XX)	113–114°	70	Ausfäl- lung dch. Äther	Ber. C 45.69 H 8.63 Gef. C 46.00 H 8.85
Hexamethylen-bis- <i>n</i> -octyl- sulfoxyd (XXI)	117–118°	97	Aceton	Ber. C 64.98 H 11.40 Gef. C 65.03 H 11.78
Hexamethylen-bis-dodecyl- sulfoxyd (XXII)	120°	70	Äthyl- methyl- keton	Ber. C 69.34 H 11.72 Gef. C 69.12 H 11.95
Hexamethylen-bis- <i>n</i> -cetyl- sulfoxyd (XXIII)	118–119°	91	Äthyl- methyl- keton	Ber. C 72.31 H 12.45 Gef. C 71.96 H 12.63
Dekamethylen-bis-methylsulf- oxyd (XXIV)	119–120°	87	Aceton/ Benzin	Ber. C 54.11 H 9.84 Gef. C 54.09 H 9.56
Di- <i>n</i> -hexyl-sulfoxyd (XXV) .	60°	81	Alkohol	Ber. C 65.99 H 12.00 S 14.68 Gef. C 66.13 H 11.78 S 14.38
<i>n</i> -Cetyl-phenyl-sulfoxyd (XXVI)	62°	91	Alkohol/ Wasser	Ber. C 75.36 H 10.92 S 9.14 Gef. C 75.59 H 10.56 S 8.86
<i>n</i> -Dodecyl- <i>p</i> -oxyphenyl-sulf- oxyd (XXVII)	51°	76	Aceton/ Wasser	Ber. C 69.68 H 9.68 S 10.32 Gef. C 69.68 H 9.82 S 10.78
<i>n</i> -Cetyl- <i>p</i> -oxyphenyl-sulfoxyd (XXVIII)	62°	71	Methanol/ Aceton	Ber. C 72.02 H 10.44 S 8.84 Gef. C 72.13 H 10.51 S 8.80

stoffperoxyd gearbeitet werden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb das Sulfoxyd zunächst ölig, wurde aber nach Anreiben fest und ließ sich kristallin gewinnen. Der Verlauf der Sulfoxydbildung und auch die Reinheit des Produktes kann durch jodometrische Titration kontrolliert werden. An einem Beispiel sei die Methode erläutert.

479 mg Cetyl-methyl-sulfoxyd wurden in einem 25 ccm fassenden Meßkolben in Tetrahydrofuran gelöst, zur Titration jeweils 2 ccm (38.27 mg) herauspipettiert, mit 5 ccm Eisessig verdünnt, mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und überschüssige wäßrige ges. Kaliumjodidlösung hinzugefügt. Die nach Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser mit $n/_{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 0.943$) durchgeführte Titration ergab, daß nach 5 Min. langer Einwirkungszeit, der ber. Wert der Jodausscheidung erreicht war. Der Verbrauch von 2.54 ccm $n/_{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigte den quantitativen Verlauf der Sulfoxydbildung an. Die Verbindungen XV–XXIV wurden so titriert; die Ergebnisse stimmten mit den berechneten Werten sehr gut überein.

Darstellung der Sulfone und Disulfone

Die Oxydation von Sulfiden zu Sulfonen (Tafel 6) wurde in siedendem Eisessig mit überschüss. 30-proz. Wasserstoffperoxyd durchgeführt. Der Zusatz des Oxydationsmittels mußte, um zu starke Wärmeentwicklung zu vermeiden, tropfenweise bei Zimmertemperatur geschehen. Die Reaktion war nach 30–120 Min. langem Erhitzen unter Rückfluß vollständig.

Tafel 6. Sulfone und Disulfone

Substanz	Schmp.	Ausb. (% d.Th.)	Krist. aus:	Analyse
<i>n</i> -Octyl-methyl-sulfon (XXIX) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (192.3)	62°	95	Petrol- äther	Ber. C 56.34 H 10.51 Gef. C 56.56 H 10.93
<i>n</i> -Dodecyl-methyl-sulfon (XXX)	79–80°	89	Aceton/ Wasser	Ber. C 62.85 H 11.36 Gef. C 63.11 H 11.11
<i>n</i> -Cetyl-methyl-sulfon (XXXI) $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}$ (304.5)	88–88.5°	88	Alkohol	Ber. C 67.05 H 11.91 Gef. C 67.00 H 11.58
Äthylen-bis-decylsulfon (XXXII)	161°	90	Benzol	Ber. C 60.20 H 10.57 Gef. C 60.24 H 10.68
Hexamethylen-bis-methyl- sulfon (XXXIII)	162–163°	75	Aceton	Ber. C 39.66 H 7.48 Gef. C 39.88 H 7.38
Hexamethylen-bis- <i>n</i> -octyl- sulfon (XXXIV)	139°	60	Aceton u. Alkohol	Ber. C 60.23 H 10.57 Gef. C 59.92 H 10.54
Hexamethylen-bis- <i>n</i> -dodecyl- sulfon (XXXV)	143°	90	Alkohol od. Benzol	Ber. C 65.40 H 11.34 Gef. C 65.27 H 11.66
Hexamethylen-bis- <i>n</i> -cetyl- sulfon (XXXVI)	139°	92	Benzol/ Petrol- äther	Ber. C 68.82 H 11.85 Gef. C 68.93 H 11.63
Dekamethylen-bis-methyl- sulfon (XXXVII)	131°	96	Aceton	Ber. C 48.31 H 8.79 Gef. C 48.92 H 9.09
Di- <i>n</i> -hexyl-sulfon (XXXVIII) $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SO}_2$ (234.4)	74°	69	Alkohol/ Wasser	Ber. C 61.48 H 11.18 S 13.68 Gef. C 62.19 H 11.20 S 13.42
<i>n</i> -Cetyl-phenyl-sulfon (XXXIX)	53°	91	Aceton/ Wasser	Ber. C 72.02 H 10.44 S 8.84 Gef. C 71.76 H 10.56 S 8.32

Darstellung der Sulfoximine

Tetramethylen-bis-methylsulfoximin (XL): 3 g (0.014 Mol) Tetramethylen-bis-methylsulfoxyd wurden in 50 ccm Chloroform gelöst, mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und unter ständigem Rühren im Verlauf von 3 Stdn. 35.25 ccm (0.14 Mol) Stickstoffwasserstoffsäure gelöst, zugegeben. Nach beendeter Umsetzung erfolgte Zusatz von 5 ccm Eiswasser und Abtrennung der Chloroformschicht. Die wäßr. Schicht wurde nun neutralisiert, zur Trockne eingengt und mit Alkohol extrahiert. Der hinterbliebene Rückstand enthielt das Sulfoximin; nach mehrfacher Umkristallisation aus Isopropanol wurden so 300 mg (8.6% d.Th.) in hygroskopischen, weißen Nadeln vom Schmp. 138° erhalten. Leicht löslich in Wasser und in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther, Benzol und Äther.

$C_8H_{16}O_2N_2S_2$ (212.3) Ber. C 33.94 H 7.59 N 13.19 Gef. C 33.82 H 7.42 N 12.77

Di-*n*-hexyl-sulfoximin (XLI): 1 g (0.0046 Mol) Dihexylsulfoxyd, gelöst in 30 ccm Chloroform und mit 5 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, konnten im Verlauf von 3 Stdn. bei 43–46° mit 10 ccm in Chloroform gelöster Stickstoffwasserstoffsäure (etwa 20-proz.) umgesetzt werden. Nach dem Versetzen mit Eiswasser wurde die noch wenig Ausgangsmaterial enthaltende Chloroformschicht abgetrennt, die schwefelsaure Schicht mit NaOH neutralisiert, i. Vak. eingengt und mit Chloroform extrahiert. Das zunächst braun anfallende Sulfoximin konnte durch mehrmalige Kristallisation aus Petroläther in das analysenreine, in weißen Nadeln anfallende, Sulfoximin vom Schmp. 61° übergeführt werden. Ausb. 300 mg (29% d.Th.).

$C_{12}N_2ONS$ (233.4) Ber. C 61.75 H 11.66 N 6.00 S 13.73
Gef. C 62.09 H 11.62 N 5.86 S 13.84

n-Cetyl-phenyl-sulfoximin (XLII): Aus 7.5 g (0.021 Mol) Cetyl-phenyl-sulfoxyd, gelöst in 100 ccm Chloroform und mit 15 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, konnten nach Versetzen mit 56 ccm (0.01 Mol) Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform und Aufarbeiten der nach Zugabe von Eiswasser sich trennenden Chloroformschicht 7.8 g des gesuchten Sulfoximins als schwefelsaures Salz gewonnen werden.

$C_{22}H_{30}ONS \cdot H_2SO_4$ (463.67) Ber. N 3.02 S 13.82 Gef. N 3.09 S 13.33

Zur Gewinnung des freien Sulfoximins wurde das Salz in Alkohol gelöst und mit alkohol. Natronlauge versetzt, vom ausgefallenen Natriumsulfat abgetrennt und mit Wasser in der Kälte gefällt. Die Substanz war jetzt im Gegensatz zum Ausgangsmaterial in kaltem Aceton löslich, ließ sich aus Petroläther umkristallisieren und zeigte den Schmp. 56°. Ausb. 6.0 g (76% d.Th.).

$C_{22}H_{30}ONS$ (365.6) Ber. C 72.26 H 10.75 N 3.84 S 8.77
Gef. C 72.45 H 10.33 N 3.97 S 8.44