

getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels schied sich wenig 5-Hydroxy-3-phenylthiodiazol²⁷⁾ ab, vollständiger nach Zugabe des doppelten Vol. Petroläther. Man filtrierte nach Stehenlassen über Nacht und destillierte. Nach dem Petroläther ging zwischen 90 und 110°/17 Torr die Fluorverbindung über. Ausb. 7.1 g.

Das Rohprodukt wurde in 50 ccm Methanol bei Raumtemperatur gelöst und abgekühlt. Bei -10 bis -20° ließ man die Fluorverbindung durchkristallisieren, kühlte dann auf -70° und saugte nach 1 Stde. ab. Ausb. 3.68 g. Farblose, dünne, fettglänzende Blättchen, Schmp. $29.5-30^\circ$.

$C_8H_5FN_2S$ (180.2) Ber. C 53.27 H 2.77 N 15.53 Gef. C 53.40 H 3.03 N 15.55

g) 3-Fluor-5-phenyl-1.2.4-thiodiazol (XII): 723 mg VI (2.62 mMol) wurden ätherfeucht mit 3.5 g Quarz (Merck p. a., Körnung 0.5–1.5 mm) gemischt und in einem offenen weithalsigen 50-ccm-Rundkolben in einem Wasserbad langsam erwärmt. Bei 45° Badtemperatur zersetzte sich das Salz unter BF_3 - und Stickstoffentwicklung. Es wurde noch auf 80° weiter erwärmt, der Kolben einige Minuten evakuiert (Wasserstrahlpumpe) und nach Erkalten der bräunliche Zersetzungsrückstand zweimal mit Äther und Wasser durchgearbeitet. Nach Abtrennen der stark sauren, wäbr. Schicht wurde die äther. Lösung neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Die rohe Fluorverbindung verblieb als hellgelbes Öl, das bald durchkristallisierte. Ausb. 317 mg (67.2% d. Th.). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol (A-Kohle-Behandlung, Abscheidung bei -30°) farblose, dünne Blättchen, Schmp. $64.5-65.5^\circ$.

$C_8H_5FN_2S$ (180.2) Ber. C 53.27 H 2.77 N 15.53 Gef. C 53.41 H 2.90 N 15.58

GÜNTER KRESZE, WOLFGANG SCHRAMM und GERHARD CLEVE

Zur Struktur von Organoschwefelverbindungen, V¹⁾

Oxydationskinetik einiger Arylsulfide und -sulfoxyde

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 25. Januar 1961)

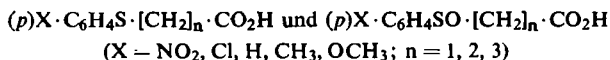
Aus der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit der Arylsulfide und -sulfoxyde von der Art des Kernsubstituenten werden Rückschlüsse auf die Konjugationsmöglichkeiten der S-haltigen Gruppe mit dem Arylrest gezogen.

Von den Fragen, welche Struktur die Bindungen um ein S-Atom besitzen, ist für den organischen Chemiker die nach den Konjugationsmöglichkeiten und der Konjugationsart dieser Bindungen, speziell der SO-Bindung in Sulfoxyden und Sulfonen, eine der interessantesten. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse auf diesem Gebiet hat kürzlich G. CILENTO²⁾ gegeben. Diese Ergebnisse wurden meist durch Untersuchung physikalischer Eigenschaften von Organoschwefelverbindungen oder durch qualitativen Reaktivitätsvergleich erzielt; kinetische Messungen wurden relativ selten

¹⁾ IV. Mittel.: G. KRESZE und A. MASCHKE, Chem. Ber. 94, 450 [1961].

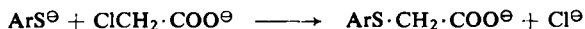
²⁾ Chem. Reviews 60, 147 [1960].

ausgewertet. Wir haben nun versucht, aus der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Konstitution bei Verbindungen der allgemeinen Formeln



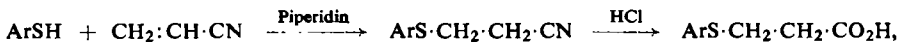
Aussagen darüber zu gewinnen, ob und welche Wechselwirkung des S-Atoms bzw. der SO-Gruppe mit dem substituierten Phenylkern bemerkbar ist. Als Oxydationsmittel verwendeten wir Peressigsäure; der Mechanismus dieser Persäureoxydation ist in den Arbeiten von C. G. OVERBERGER und R. W. CUMMINS³⁾ am *p,p'*-Dichlor-dibenzylsulfid sowie vor allem von G. MODENA und Mitarbb.⁴⁾ an Methylarylsulfiden und -sulfoxyden sowie den entsprechenden Phenylarylverbindungen geklärt worden; auch unsere Ergebnisse bestätigen, daß es sich um eine elektrophile Addition des O-Atoms der Persäure an das freie Elektronenpaar des S-Atoms handelt. Die Konjugationsmöglichkeiten dieses Elektronenpaares mit dem π -Elektronensystem des Arylrestes, verschieden stark in Grund- und Übergangszustand der Reaktion, verschieden stark andererseits für Sulfide und Sulfoxyde, sollten die Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmen.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach bekannten Verfahren dargestellt: die *S*-Aryl-thioglykolsäuren nach

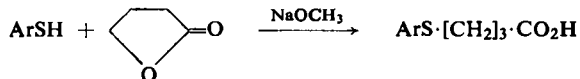


in alkalischer Lösung,

die β -Arylmercapto-propionsäuren nach



die γ -Arylmercapto-buttersäuren nach



Hier ließ sich das *p*-Nitroderivat auf dem angegebenen Wege nur in sehr schlechter Ausbeute gewinnen, auch die Reaktion des Na-Salzes von *p*-Nitro-thiophenol mit γ -Chlorbuttersäure führte nicht zum Erfolg. Dagegen entstand die Verbindung zu 40% durch Umsetzung von *p*-Nitro-chlorbenzol mit γ -Mercapto-buttersäure in alkalischem Medium.

Die Sulfoxyde wurden durch Oxydation der Mercaptosäuren mit Perhydrol in Aceton hergestellt, bei den *p*-Nitroderivaten wurde zur Vermeidung der Weiteroxydation zum Sulfon⁵⁾ in Eisessig unter Zusatz von 1–2% konz. Schwefelsäure gearbeitet.

Unter den Bedingungen der kinetischen Messungen entstanden aus den Sulfiden quantitativ die Sulfoxyde, aus den Sulfoxyden quantitativ die Sulfone; letztere wurden präparativ aus den Sulfiden mit H_2O_2 in Eisessig erhalten.

Die kinetischen Ansätze wurden in Essigsäure durchgeführt, die Konzentration an Peressigsäure wurde durch Stoppen der Reaktion mit HJ-Lösung und Rücktitration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat, meist mit einem automatischen Sargent-Titrator nach dem Dead-

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 4250, 4783 [1953].

⁴⁾ a) G. MODENA und L. MAIOLI, Gazz. chim. ital. **87**, 1306 [1957]; b) A. CERNIANI und G. MODENA, ebenda **89**, 843 [1959].

⁵⁾ Vgl. F. G. BORDWELL und P. J. BOUTAN, J. Amer. chem. Soc. **79**, 717 [1959].

Stop-Verfahren, bestimmt^{5a)}. Bei den schnell reagierenden Sulfiden (bei gleichen Anfangskonzentrationen c_0 von je 10^{-3} Mol/l) waren hier Reaktionszeiten t bis zu 80-proz. Umsatz von ca. 5 Min. zu verzeichnen) wurde die Konzentration im gesamten Ansatz bestimmt; 6–8 solcher Bestimmungen bei Variation der Reaktionszeiten wurden zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k benutzt. Bei den Sulfoxyden ($c_0 = 0.05$ molar, Reaktionszeit 1–5 Stdn.) wurden Proben gezogen. Die graphischen Darstellungen $1/c$ gegen t lieferten außer den k -Werten durch den Vergleich der als Ordinatenabschnitte bestimmten $1/c_0$ -Werte mit den vorgegebenen auch eine Kontrolle der Anfangskonzentration; die nach der Ausgleichsrechnung bestimmten k -Werte hatten für die einzelnen Ansätze bei den Sulfiden einen mittleren Fehler von 2%, bei den Sulfoxyden 1%; die maximalen Abweichungen der beobachteten von den errechneten c_0 -Werten betragen 3%. In fast allen Fällen wurde die Reproduzierbarkeit der k -Werte durch Doppelansätze geprüft, in einem Fall auch die Kinetik der Reaktion bei optisch-aktiver Phenyl-sulfinyl-essigsäure durch Bestimmung der Drehwerte in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt; die Übereinstimmung war stets befriedigend. Die thermische Zersetzung der Peressigsäure machte sich in dem untersuchten Temperaturintervall während der Zeiten, die zur Oxydation notwendig waren, nicht bemerkbar.

1. OXYDATION DER SULFIDE

In Tab. 1 sind die k -Werte für die Oxydation der Sulfidcarbonsäuren zusammengestellt. Unabhängig von der Kettenlänge ist demnach die Reaktionsgeschwindigkeit

Tab. 1. k -Werte (l/Mol·min) der Arylmercaptosäuren $\text{ArS} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei 20°

<i>p</i> -Substituent	<i>n</i>	<i>k</i>	\bar{k}	$k_{\text{ber.}}$
OCH ₃	3	1403	1380	1060
		1358		
		1870 (25°)		
		2297 (30°)		
CH ₃	3	881	872	820
		863		
H	3	534	526	530
		519		
		525		
Cl	3	301	295	300
		289		
NO ₂	3	37.6	(37.6)	36
		50.6 (25°)		
		70.5 (30°)		
C ₂ H ₅ S·[CH ₂] ₃ ·CO ₂ H		~6000	—	—
OCH ₃	2	783	782	680
		781		
CH ₃	2	577	567	530
		556		
H	2	336	331.5	340
		327		
Cl	2	189	190	190
		191		
NO ₂	2	24.0	25.0	24
		26.0		
H	1	62.6	64.65	65
		66.7		
Cl	1	37.5	38.0	37
		40.5		
NO ₂	1	5.06	(5.06)	5.0

^{5a)} Verfahren vgl. Dissertat. W. SCHRAMM, Techn. Univ. Berlin 1960.

(*RG*) jeweils am größten bei den Derivaten mit Donatorsubstituenten am Arylrest und am kleinsten bei Verbindungen mit Acceptorgruppen, bei den Buttersäurederivaten übertrifft die Äthylmercaptoverbindung alle Arylmercaptoderivate an Reaktivität. Dies stimmt mit der Auffassung der Oxydation als elektrophiler Addition an das S-Atom^{3,4)} überein.

Bei gleichen ρ -Substituenten sinkt die *RG* in der Folge

Buttersäure- > Propionsäure- > Essigsäurederivat

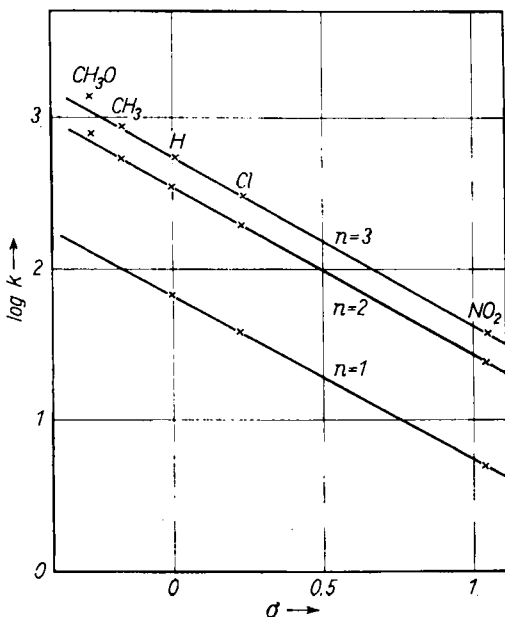
Der desaktivierende $-I$ -Effekt der Carboxylgruppe wirkt in dieser Folge immer stärker.

Trägt man die $\log k$ -Werte gegen die Hammettschen σ -Konstanten auf, so ergeben sich in erster Näherung parallele Geraden (Abbild.); für die ρ -Werte der Hammettschen Gleichung gilt:

$n = 3$: $\rho = -1.16$, ohne Berücksichtigung von $X = \text{OCH}_3$ $\rho' = -1.12$

$n = 2$: $\rho = -1.13$, ohne Berücksichtigung von $X = \text{OCH}_3$ $\rho' = -1.10$

$n = 1$: [$\rho = -1.07$], ohne Berücksichtigung von $X = \text{OCH}_3$ $\rho' = -1.07$



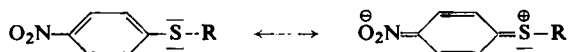
Oxydationsgeschwindigkeiten der Verbindungen $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$

Die ρ -Werte sind also fast unabhängig von der Länge der Kette zwischen COOH-Gruppe und S-Atom; darüber hinaus stimmen sie mit dem — allerdings unter anderen Bedingungen (Oxydationsmittel $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HClO}_4$, Lösungsmittel 94-proz. Äthanol, Reaktion bei 25.0°) — von MODENA und MAIOLI^{4a)} für ArSCH_3 -Verbindungen gewonnenen (nach der Ausgleichsrechnung -1.07 bzw. -1.06) überein: Die Wirkung des induktiven Effekts der Carboxylgruppe addiert sich also, „skalar“ zu der der polaren

Effekte der Benzolkernsubstituenten. Eine Temperaturabhängigkeit der ρ -Werte ist im übrigen nicht zu beobachten; bei den Buttersäuren gilt $\rho^{20} = -1.16$; $\rho^{25} = -1.16$; $\rho^{30} = -1.15$.

Die Hammettsche Beziehung ist für alle Reihen *nur* gültig, falls für die *p*-Nitrogruppe der σ -Wert + 1.04, für Thiophenole gültig⁶⁾, eingesetzt wird; dieser Wert liegt zwischen dem normalen (+0.778) und dem für Phenole und Amine zutreffenden (+1.270).

Der Donatorcharakter der $-SR$ -Gruppe – Mesomerie nach



macht sich bei der *Festlegung* des freien Elektronenpaares an S der Sulfide durch Oxydation qualitativ nicht anders bemerkbar als bei der *Schaffung* eines neuen freien Elektronenpaares bei der Dissoziation der Thiophenole.

Für die Stammverbindungen der homologen Reihe $\text{ArS} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wurden durch Messung der *RG* bei verschiedenen Temperaturen die Aktivierungsenthalpien und -entropien nach der Eyring-Gleichung bestimmt; die Werte zeigt Tab. 2.

Tab. 2. *k*-Werte und Aktivierungsgrößen für die Oxydation der Phenylmercaptocarbonsäuren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$

n	t	k	\bar{k}	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad·Mol]
1	20.0°	62.6	64.6 ₅	10.4	-23
		66.7			
	23.0°	76.6	77.0		
		77.4			
	25.0°	90.9	(90.9)		
	27.0°	99.0	(99.0)		
29.0°	111	111			
30.0°	123.4	122			
2	20.0°	336	331.5	8.7	-25
		327			
	23.0°	383	387.5		
		392			
	27.0°	463	475		
	30.0°	487	557.5		
568					
3	20.0°	534	526	8.7	-24
		519			
	23.0°	525	622		
		622			
	25.0°	622	690		
		679			
30.0°	701	894			
	898				
		893			
		891			

⁶⁾ H. A. STAAB, Einführung in die theoret. organische Chemie, S. 585, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1959.

2. OXYDATION DER SULFOXYDE

Die k -Werte für die Oxydation der Verbindungen $\text{ArSO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei 20° zeigt Tab. 3.

Tab. 3. k -Werte ($l/\text{Mol} \cdot \text{min}$) der Arylsulfinylsäuren bei 20°

p -Substituent	n	k	\bar{k}	$k_{\text{ber.}}$
OCH ₃	3	0.634	0.638 ₅	0.53
		0.643		
CH ₃	3	0.497	0.500 ₅	0.48
		0.504		
H	3	0.403	0.403 ₅	0.41
		0.404		
Cl	3	0.340	0.340	0.34
		0.340		
NO ₂	3	0.193	0.199 ₅	0.20
		0.206		
C ₂ H ₅ SO·[CH ₂] ₃ ·CO ₂ H		0.510	0.497 ₅	
		0.485		
OCH ₃	2	0.423	0.423 ₅	0.32
		0.424		
CH ₃	2	0.322	0.320	0.29
		0.318		
H	2	0.246	0.243 ₅	0.24
		0.241		
Cl	2	0.205	0.203	0.20
		0.201		
NO ₂	2	0.102	0.103	0.12
		0.104		
OCH ₃	1	0.0810	0.0815	0.063
		0.0820		
H	1	0.0505	0.0493	0.050
		0.0500		
Cl	1	0.0480	0.0430 ₅	0.040
		0.0438		
NO ₂	1	0.0423	(0.0234)	0.024
		0.0234		

Die Ergebnisse sind analog denen der Sulfide und bestätigen den elektrophilen Mechanismus der Oxydation, wie ihn CERNIANI und MODENA^{4b)} fordern.

Auch bei den Sulfoxyden sind die reaktivitätsvermindernde Wirkung des $-I$ -Effekts der COOH-Gruppe sowie die Additivität dieses Einflusses und des der Benzolkernsubstituenten deutlich, für Sulfide wie für Sulfoxyde liegt das Verhältnis der k^{20} -Werte ($n = 1$): ($n = 2$): ($n = 3$) ohne erkennbare Abhängigkeit von der Konstitution bei $\sim 1 : 5 : 8$.

Für die p -Werte der Hammett-Gleichung gilt bei den Sulfoxyden:

$$n = 3: \rho = -0.44, \text{ ohne Berücksichtigung von } X = \text{OCH}_3 \rho' = -0.40$$

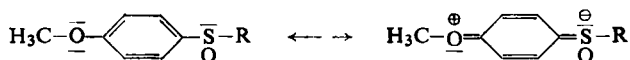
$$n = 2: \rho = -0.48, \text{ ohne Berücksichtigung von } X = \text{OCH}_3 \rho' = -0.41$$

$$n = 1: \rho = -0.49, \text{ ohne Berücksichtigung von } X = \text{OCH}_3 \rho' = -0.40$$

CERNIANI und MODENA⁴⁾ fanden für die RG der Methylarylsulfoxyde in 50-proz. wäbrigem Dioxan mit Perbenzoesäure $\rho = -0.64$, ohne Berücksichtigung von

$X = \text{OCH}_3$ folgt $\rho' = 0.59$. Diese Werte gelten unter Annahme eines σ -Wertes von 0.788 für die p - NO_2 -Gruppe, eine Konjugation mit der NO_2 -Gruppe über den Kern hinweg analog der bei den Sulfiden (vgl. Abschnitt 1) ist also hier nicht feststellbar.

Sowohl bei den drei Reihen von Sulfoxyd- und Sulfidcarbonsäuren als auch bei den von CERNIANI und MODENA ^{4b)} untersuchten Methylarylsulfoxyden werden für die p -Methoxyderivate relativ zu niedrige k -Werte nach der Hammett-Gleichung berechnet (vgl. Tab. 1, 3). Damit die k -Werte bei den Methoxyphenylsulfoxyden durch die Hammettsche Gleichung richtig wiedergegeben werden, muß in diese Gleichung ein höherer negativer σ -Wert für die OCH_3 -Gruppe eingesetzt werden als der „normale“; wir werten dies in Analogie zu der üblichen Auswertung von überhöhten σ -Werten als Anzeichen dafür, daß bei der Oxydation der +M-Effekt der OCH_3 -Gruppe *speziell* begünstigend wirkt und Konjugation über den Kern hinweg nach



eine Rolle spielt.

Die Aktivierungsenthalpien und -entropien für die Phenylsulfinylverbindungen zeigt Tab. 4.

Tab. 4. k -Werte ($l/\text{Mol} \cdot \text{min}$) und Aktivierungsgrößen für die Oxydation der Benzolsulfinylcarbonsäuren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO}_2\text{H}$

n	t	k	\bar{k}	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Grad·Mol]
1	20.0°	0.0505	0.493	14.1	-25
		0.0500			
		0.0480			
	23.0°	0.062	(0.062)		
	27.0°	0.089	(0.089)		
	30.0°	0.108	0.109		
2	20.0°	0.112	0.243 ₅	13.7	-23
		0.105			
		0.112 ₅			
	23.0°	0.246	(0.310)		
	27.0°	0.241	0.437 ₅		
		0.310			
3	20.0°	0.425	0.403 ₅	13.6	-22
		0.450			
		0.403			
	23.0°	0.404	0.524 ₅		
	27.0°	0.527	0.711		
		0.522			
		0.702			

Wie bei den Sulfiden, ist die Aktivierungsentropie fast unabhängig von n und stark negativ, ein Zeichen für eine Festlegung von Freiheitsgraden des Systems im Übergangszustand der Reaktion. Die schnellere Oxydation der Sulfide, verglichen mit der der Sulfoxyde, ist auf die niedrigere Aktivierungsenergie bei der ersten Verbindungs-kategorie zurückzuführen.

3. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION

In zwei Reihen von Verbindungen $Ar-Z-R$ wurde die Additivität der induktiven Effekte von R und der polaren Effekte des substituierten Benzolkerns Ar bei einer Reaktion am Zentrum Z nachgewiesen.

Die Auffassung der Persäureoxydation von Sulfiden und Sulfoxyden als elektrophile Reaktion wurde bestätigt.

In beiden Reihen wurden Anzeichen gefunden, daß die S-haltige Gruppe während der Reaktion über den Benzolkern hinweg eine Konjugation mit *p*-ständigen Donatorgruppen ausübt. Danach sollten im Übergangszustand der Oxydation polare Strukturen eine Rolle spielen, bei denen eine Ausweitung der Valenzschale des S-Atoms auftritt. Weitere Rückschlüsse erfordern Aussagen über die Hybridisierungsänderungen am S-Atom während der Reaktion, die, wie die Hybridisierungsart der Sulfoxyde selbst, noch Gegenstand der Diskussion sind.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der GESELLSCHAFT VON FREUNDEN DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERLIN-CHARLOTTENBURG für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Eigenschaften der dargestellten Verbindungen zeigt Tab. 5.

Beispiele für die Darstellungsverfahren

A. *γ*-Arylmercapto-buttersäuren: 0.154 Mol des Thiophenols wurden in 50 ccm Methanol gelöst und unter N_2 zu einer Lösung von 3.7 g Natrium in 40 ccm Methanol gegeben, anschließend ließ man unter Erwärmen auf dem Wasserbad 17 ccm *γ*-Butyrolacton zutropfen und kochte 12 Stdn. unter Rückfluß. Danach wurde das Methanol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert.

B. *γ*-[*p*-Nitro-phenylmercapto]-buttersäure: 18 g *γ*-Thiobutyrolacton wurden durch Schütteln mit 15 g NaOH in 250 ccm Wasser verseift, dann innerhalb einer Stunde zu einer unter Stickstoff siedenden Lösung von 28 g *p*-Nitro-chlorbenzol in 320 ccm Äthanol gegeben und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach wurde das Äthanol abdestilliert, der Rückstand mit Natriumcarbonatlösung versetzt und darin möglichst weitgehend gelöst. Der nicht gelöste Anteil wurde mit Äther extrahiert. Die wäßr. Phase wurde vom restlichen Äther befreit und nach dem Filtrieren mit 25-proz. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wurde abgenutscht und getrocknet. Ausb. 17 g (40%, bez. auf *γ*-Thiobutyrolacton) eines gelben Pulvers vom Schmp. 129–131°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus warmem Methanol: 135–136°.

$C_{10}H_{11}NO_4S$ (241.3) Ber. C 49.78 H 4.59 S 13.30 Gef. C 49.61 H 4.76 S 13.81

C. *β*-Arylmercapto-propionitrile: 0.25 Mol des Thiophenols wurden mit 4 Tropfen Piperidin und danach unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser mit 35 ccm Acrylnitril versetzt. Danach wurde ohne Kühlung über Nacht stehengelassen, anschließend das überschüss. Acrylnitril und danach das *β*-Arylmercapto-propionitril abdestilliert.

D. *β*-Arylmercapto-propionsäuren: 0.18 Mol des *β*-Arylmercapto-propionitrils wurden mit 120 ccm konz. Salzsäure übergossen und 10 Stdn. am Rückflußkühler unter Rühren verseift. Dann wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und die wäßr. Phase angesäuert.

E. Arylmercaptoessigsäuren wurden erhalten durch Zusammengeben der mit 1 Mol. wäßriger Natronlauge versetzten Lösung von 1 Mol. Chloressigsäure zu der wäßr. Lösung von 1 Mol.

NaOH und 1 Mol. des *Thiophenols*, wobei starke Erwärmung auftrat. Nachdem sich die Reaktionslösung abgekühlt hatte, wurde mit Salzsäure angesäuert.

F. *Arylsulfinylcarbonsäuren*: Ungefähr 10 g der *Arylmercaptocarbonsäure* wurden in 100 ccm Aceton gelöst und unter Rühren etwas weniger als die äquivalente Menge *Perhydrol* tropfenweise zugefügt. Nach 24–28 stdg. Aufbewahren wurde das Aceton i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus dem jeweiligen Lösungsmittel umkristallisiert.

G. γ -[*p*-Nitro-phenylsulfinyl]-buttersäure: 4.8 g γ -[*p*-Nitro-phenylmercapto]-buttersäure wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Danach wurden 2.0 ccm *Perhydrol* langsam hinzugegeben, die rote Lösung färbte sich dabei wieder gelb und erwärmte sich. Ein Temperaturanstieg über 30° wurde verhindert. Nach 24 Stdn. wurde der Eisessig bis auf einen kleinen Rest i. Vak. abgesaugt und das Produkt mit Wasser gefällt. Rohausbeute: 4.3 g (84% d. Th.). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Essigester ganz schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 135.5–136.5°, Misch-Schmp. mit γ -[*p*-Nitro-phenylmercapto]-buttersäure (Schmp. 135–136°) 118°.

$C_{10}H_{11}NO_5S$ (257.3) Ber. C 46.68 H 4.31 N 5.44 S 12.46
Gef. C 46.98 H 4.42 N 5.28 S 12.00

H. *Arylsulfonylcarbonsäuren*: 5 g der entspr. *Arylmercaptocarbonsäure* wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zusatz von *Perhydrol* in ungefähr 1.5 fach molarem Überschuß 24 Stdn. stehengelassen. Dann wurde 2 Stdn. im Wasserbad auf 60° erwärmt, die Essigsäure i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus dem jeweils angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

Optische Spaltung der Benzolsulfinylessigsäure: 30.0 g (\pm)-Benzolsulfinylessigsäure wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit einer heißen Lösung von 47.9 g Cinchonidin in 320 ccm Methanol versetzt. Beim Abkühlen begann starke Kristallisation in dünnen, langen Nadeln. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit gekühltem Methanol gewaschen und getrocknet (10.2 g, Schmp. 169–170° unter Bräunung und Aufschäumen). Aus dem Filtrat wurden durch Abkühlen auf –10° weitere 19.5 g Salz gewonnen. Alle weiteren Fraktionen wurden durch Einengen der Lösung und Kristallisation bei ca. –10° erhalten. Wegen der Empfindlichkeit der Säure gegen Erhitzen wurde beim Einengen der Lösung jeweils etwa die Hälfte des Lösungsmittels unter vermindertem Druck im Wasserbad von 40–45° abdestilliert. Auf diese Weise wurden aus der Stammlösung 5 Salzfraktionen erhalten, eine weitere durch Eindampfen zur Trockene. Diese 6 Fraktionen wurden nun weiter umkristallisiert, die ersten 5 aus Methanol, die sechste aus Chloroform; sie enthielt das Salz der (+)-Säure. — Das *Cinchonidinsalz der (-)-Benzolsulfinylessigsäure* schmilzt bei 178–178.5° (Zers.) (Lit.⁷⁾: 174 bis

Spezif. Drehwerte der (+)-Benzolsulfinylessigsäure

Lösungsmittel	$[\alpha]_D^{20}$	c
Eisessig	+147°	1.0
Aceton	+216°	0.8
Chloroform	+190°	1.0
Wasser	+177°	0.7
Wasser (Säure als Na-Salz)	+120°	0.8

176°, Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: –162° (c = 1.00, in Äthanol), das *Cinchonidinsalz der (+)-Benzolsulfinylessigsäure* bei 162° (Zers.), $[\alpha]_D^{20}$: –14.5° (c = 1.00, in Äthanol). — 1.74 g Cinchonidinsalz wurden gepulvert und in etwa 40 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit einem Überschuß von

⁷⁾ W. PIECHULCK und J. SUSZKO, *Roczniki Chem.* 13, 520 [1933]; C. 1934 I, 2584.

Tab. 5. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

n	X	Schmp./Lösungsmittel	Verfahren	Ausb. (% d. Th.)	Verfahren bzw. Literatur
1. Sulfdicarbonylsäuren, (p)X·C ₆ H ₄ S·[CH ₂] _n ·CO ₂ H					
3	OCH ₃	73–75°/CCl ₄	A	79	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ S (226.3)
3	CH ₃	81–82°/Petroläther (Sdp. 60–80°)	A	80	Schmp. 81°
3	H	69–71°/Petroläther	A	75	Schmp. 69°
3	Cl	107–108°/Benzol-Petroläther	A	75	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ S (230.7)
3	NO ₂	135–136°/Methanol	B	40	Ber. C 52.20 H 4.82 Cl 13.94 S 15.41 Gef. C 52.01 H 4.82 Cl 14.79 S 15.81
3	C ₂ H ₅	statt X·C ₆ H ₄ Sdp. 13 152.5°	A	63	8) 42° 1.0744, n _D ²⁰ 1.4830, Schmp. 2.5°
2	OCH ₃	79.5–80.5°/Petroläther	D	40	10) Schmp. 81–82°
2	CH ₃	70.5–71.5°/Petroläther	D	52	11) Schmp. 71–72°
2	H	59–60°/Petroläther	D	58	12) Schmp. 59°
2	Cl	90.5–91.5°/Petroläther	D	60	10) Schmp. 90–91°
2	NO ₂	130–131°/Toluol-Petroläther	D ^{a)}	37	13) Schmp. 131°
1	OCH ₃	76–78°/Petroläther	E	14)	
1	H	63–64°/Wasser	E	85	15) Schmp. 63–64°
1	Cl	105–107°/Benzol-Petroläther	E	16)	16) Schmp. 107°
1	NO ₂	154°/Äthanol-Wasser	b)	28	17) Schmp. 156–158°

a) das entsprechende Nitril wurde nicht isoliert.
b) aus *p*-Chlor-nitrobenzol und Thioglykolsäure nach I. c. 17).

8) Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erf.: H. WENDERLEIN und E. RAGER), Dtsch. Bundes-Pat. 840996 (v. 19. 2. 1943, ausgegeben am 9. 6. 1952); C. 1953, 287.
9) W. REPPE und Mitarbb., Liebig's Ann. Chem. 596, 194 [1955].
10) F. KRÖLLPEFFER und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1662 [1925].
11) F. KRÖLLPEFFER und H. SCHULTZE, Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1821 [1923].
12) a) F. ARNDT, L. LOEWE und E. AYCA, Chem. Ber. 84, 331 [1951]; b) C. D. HURD und L. L. GERSHBEIN, J. Amer. chem. Soc. 69, 2328 [1947].
13) V. BELLAVITA, Gazz. chim. ital. 70, 559 [1940]; C. 1940 II, 3477.
14) O. BEHAGEL und M. ROLLMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 62, 2695 [1929].
15) O. BEHAGEL, J. prakt. Chem. [N. F.] 114, 299 [1926].
16) Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat. 224567 (v. 23. 1. 1906, ausgegeben 4. 7. 1910); Friedländer X, 473 [1913].
17) P. FRIEDLÄNDER und A. CHWALA, Mh. Chem. 28, 247 [1907].

n	X	Schmp./Lösungsmittel	Verfahren	Ausb. (% d. Th.)	Analyse bzw. Literatur
2. <i>p</i> -Arylmercapto-propionitrile, (p)X·C ₆ H ₄ S·[CH ₂] ₂ ·CN					
	OCH ₃	Sdp. ₋₁₂ 200°	C	84	C ₁₀ H ₁₁ NOS (193.3) Ber. C 62.15 H 5.74 N 7.25 S 16.95 Gef. C 61.85 H 5.62 N 7.07 S 16.28
	CH ₃	Sdp. ₋₁₂ 177.5–178°	C	86	12b) Sdp. ₋₁₇ 178.5°
	H	Sdp. ₋₁₁ 170–171°	C	84	12a) Sdp. ₋₂₈ 183–184°
	Cl	Schmp. 54–55°/Äther	C	63	C ₉ H ₈ ClNS Ber. C 54.68 H 4.08 Cl 17.93 S 16.22 Gef. C 55.02 H 4.16 Cl 18.04 S 15.92
3. Arylsulfonycarbonensäuren, (p)X·C ₆ H ₄ SO ₂ ·[CH ₂] _n ·CO ₂ H					
3	OCH ₃	83–84°/Toluol, Wasser	F	79	C ₁₁ H ₁₄ O ₄ S (242.3) Ber. C 54.52 H 5.82 S 13.23 Gef. C 54.20 H 5.75 S 13.35
3	CH ₃	94–95°/Benzol-Petroläther	F	92	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ S (226.3) Ber. C 58.40 H 6.24 S 14.15 Gef. C 57.74 H 6.09 S 13.97
3	H	126–127°/Aceton	F	74	C ₁₀ H ₁₂ O ₃ S (212.3) Ber. C 56.59 H 5.70 S 15.10 Gef. C 57.02 H 5.58 S 14.67
3	Cl	124–127°/Benzol	F	75	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃ S (246.7) Ber. C 48.68 H 4.50 Cl 14.37 S 13.00 Gef. C 48.85 H 4.70 Cl 14.22 S 13.20
3	NO ₂	135.5–136.5°/Essigester	G	84	
3	C ₂ H ₅ statt X·C ₆ H ₄	51.5–53°/Aceton-Äther	F	68	C ₆ H ₁₂ O ₃ S (164.2) Ber. C 43.85 H 7.37 S 19.52 Gef. C 43.10 H 7.24 S 19.51
2	OCH ₃	120–122°/Essigester	F	68	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ S (228.3) Ber. C 52.62 H 5.30 S 14.05 Gef. C 53.31 H 5.56 S 14.56
2	CH ₃	147°/Äthanol	F	88	18) Schmp. 147–148°
2	H	99–101°/Essigester	F	86	19) Schmp. 97–99°
2	Cl	153–155°/Methanol	F	95	C ₉ H ₉ ClO ₃ S (232.6) Ber. C 44.44 H 3.73 N 5.76 S 13.20 Gef. C 44.66 H 3.95 N 5.89 S 12.98
2	NO ₂	167–168°/Aceton-Äthanol	G	69	(243.2) Ber. C 50.46 H 4.71 S 14.96 Gef. C 50.59 H 4.93 S 14.99
1	OCH ₃	102–104°/Aceton	F	74	C ₉ H ₁₀ O ₄ S (214.2)

18) F. ARNDT und Mitarbb., Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1625 [1925].

19) B. HOLMBERG und E. SCHÄNBERG, Ark. Kern., Mineralog. Geol., Ser. A 15, Nr. 20 [1942]; C. 1943 I, 388.

n	X	Schmp./Lösungsmittel	Verfahren	Ausb. (% d. Th.)	Analyse bzw. Literatur
1	H	116°/Essigester	F	82	15) Schmp. 116°
1	Cl	129–131°/Benzol	F	92	20) Schmp. 126–127°
1	NO ₂	165.5–166° (Zers.)	F	43	c) C ₈ H ₇ NO ₃ S
4. Arylsulfonylcarbonsäuren, (p)X·C ₆ H ₄ ·SO ₂ ·[CH ₂] _n ·CO ₂ H					
3	OCH ₃	104–105°/Benzol	H	70	Ber. C 51.15 H 5.46 S 12.41 Gef. C 50.48 H 5.63 S 12.51
3	CH ₃	110–112°/Wasser	H	80	Ber. C 54.50 H 5.83 S 13.25 Gef. C 54.17 H 6.18 S 13.18
3	H	95–96°/Benzol	H	86	Ber. C 45.72 H 4.23 Cl 13.50 S 12.20
3	Cl	127–129°/Benzol	H	90	Gef. C 45.99 H 4.76 Cl 13.58 S 13.02
3	NO ₂	160–161°/Essigester	H	60	Ber. C 43.95 H 4.06 N 5.13 S 11.73 Gef. C 44.64 H 4.30 N 4.79 S 12.03
3	C ₂ H ₅ statt X·C ₆ H ₄	100–101°/Chloroform	H	79	Ber. C 39.98 H 6.71 S 17.79 Gef. C 39.78 H 6.50 S 17.08
2	OCH ₃	122–124°/Benzol	H	92	Ber. C 49.17 H 4.95 S 13.13 Gef. C 49.33 H 4.89 S 12.48
2	CH ₃	111–113°/Benzol-Petroläther	H	95	18) Schmp. 112–113°
2	H	125–126°/Benzol	H	77	19) Schmp. 125.5–127°
2	Cl	147–149°/Benzol	H	70	23) Schmp. 142–143°
2	NO ₂	179–181°/Äthanol	H	70	13) Schmp. 181°
1	H	111–112°/Benzol	H	80	24) Schmp. 112.5°
1	NO ₂	167.5° (Zers.) / Wasser ^{d)}	H	82	21) Schmp. 167°

c) A. V. SUNTHANKAR, B. D. TILAK und K. VENKATARAMAN²¹⁾ geben für die Verbindung Schmp. 141° an.
d) Misch-Schmp. mit der Sulfinylverbindung 152°.

²⁰⁾ W. V. FARRAR, J. chem. Soc. [London] 1956, 511.

²¹⁾ A. V. SUNTHANKAR, B. D. TILAK und K. VENKATARAMAN, Current Sci. 20, 155 [1951]; C. A. 1952, 11140 g.

²²⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erf.: F. HANUSCH), Dtsch. Bundes-Pat. 832150 (v. 14. 4. 1950, ausgegeben am 21. 2. 1952); C. 1952, 6284.

²³⁾ T. L. GRESHAM und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 74, 1325 [1952].

²⁴⁾ J. TRÖGER und P. VASTERLING, J. prakt. Chem. [N. F.] 72, 323 [1905].

konz. NH_3 -Lösung versetzt, kräftig geschüttelt, der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen; Cinchonidin (91%). Das Filtrat wurde i. Vak. stark eingeengt, 20-proz. Salzsäure zugegeben und i. Vak. zur Trockene eingedampft. Der weiße Rückstand wurde mit etwa 80 ccm Äthyläther ausgekocht, das NH_4Cl abfiltriert und der Äther verdampft: Rückstand 530 mg (-)-Benzolsulfinylelessigsäure (81%). Das Rohprodukt löste man in 70 ccm siedendem Isopropyläther und engte i. Vak. auf 40 ccm ein. Die Säure bildet lange, teils stumpfwinklig gekreuzte Kristalle, Schmp. 120.5° ; $[\alpha]_D^{20}$: -185.6° ($c = 1.00$, in Äthanol). Analog wurde die (+)-Benzolsulfinylelessigsäure erhalten, Schmp. 119.5° ; $[\alpha]_D^{20}$: $+186.6^\circ$ ($c = 0.759$, in Äthanol).

HELMUT ZINNER und ECKARD WITTENBURG

1.3.4-Triacyl- und 1-Chlor-3.4-diacyl-Verbindungen der 2-Desoxy-D-ribose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 26. Januar 1961)

Beim Eintragen kristallisierter 2-Desoxy- β -D-ribose in eine Lösung von Pyridin und *p*-Nitro-, *p*-Chlor-, *p*-Methyl- oder *o*-Methyl-benzoylchlorid entstehen die entsprechenden Triacylderivate der 2-Desoxy- β -D-ribopyranose. Gibt man die genannten Säurechloride zu einer Lösung von 2-Desoxy-D-ribose und Pyridinhydrochlorid in Pyridin, so erhält man ein Gemisch von Triacylverbindungen der α - und β -Desoxyribopyranose. Die Triacyl-desoxyribopyranosen werden mit Chlorwasserstoff in Methylenchlorid in 1-Chlor-3.4-diacyl-2-desoxy-D-ribopyranosen übergeführt, die sich zu 3.4-Diacyl-2-desoxy-D-ribopyranosen hydrolysieren lassen. Zwei Verfahren zum Nachweis von acylierten Aldosen auf Papierchromatogrammen werden angegeben.

Kürzlich wurde berichtet¹⁾, daß für die Acylierung der 2-Desoxy-D-ribose die Reaktionsbedingungen von großer Bedeutung sind. Beim Eintragen von kristallisierter 2-Desoxy- β -D-ribose in ein gekühltes Gemisch von Pyridin und Benzoylchlorid reagiert die vorliegende Form des Zuckers unter Bildung von Tribenzoyl-2-desoxy- β -D-ribopyranose. Wenn man dagegen den Zucker in Pyridin, das Pyridinhydrochlorid enthält, auflöst, lagert sich die β -Form unter dem Einfluß des Hydrochlorides sehr schnell teilweise in die α -Form um, so daß man jetzt auf Zugabe von Benzoylchlorid ein Gemisch von Tribenzoaten der α - und der β -Pyranose gewinnt, die sich durch Kristallisation voneinander trennen lassen.

Da die früher schon von uns synthetisierten Acylverbindungen der 2-Desoxy-D-ribose¹⁾ sich nicht in befriedigender Weise in 1-Chlor-3.4-diacyl-2-desoxy-D-ribopyranosen, wie unten noch näher beschrieben wird, umwandeln lassen, untersuchten wir zunächst die Umsetzung der 2-Desoxy-D-ribose mit *p*-Nitro-, *p*-Chlor-, *p*-Methyl- und *o*-Methyl-benzoylchlorid in Pyridin. Auch hier erhielten wir beim Eintragen des

¹⁾ H. ZINNER, H. NIMZ und E. WITTENBURG, Chem. Ber. 93, 340 [1960].