

LUIZ R. M. PITOMBO

Synthesen und Reaktionen einiger aromatischer Trisulfide

Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, Brasilien

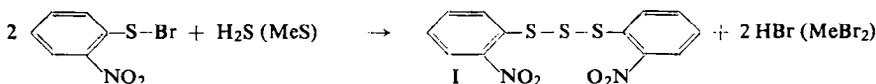
(Eingegangen am 12. Juni 1962)

Durch Umsetzung von Arylsulfonylhalogeniden mit Schwefelwasserstoff oder Schwermetallsulfiden werden einige aromatische Trisulfide gewonnen. Von 2,2'-Dinitro-diphenyltrisulfid werden eine Anzahl Reaktionen beschrieben.

Obgleich detaillierte Studien von H. RHEINOLDT und E. GIESBRECHT über die Verbindungsklassen Ar-Se-S-Se-Ar¹⁾ sowie Ar-Se-Se-Se-Ar²⁾ vorliegen, haben die entsprechenden Trisulfide Ar-S-S-S-Ar bis jetzt wenig Beachtung gefunden.

J. J. BLANKSMA³⁾ gab an, 2,2'-Dinitro-diphenyltrisulfid (I) durch Umsetzung von 1,2-Dinitro-benzol mit Natriumtrisulfid erhalten zu haben. H. LECHER und K. SIMON⁴⁾ wie auch H. H. HODGSON und J. H. NILSON⁵⁾ berichteten jedoch, daß die von BLANKSMA isolierte Substanz ein Gemisch gewesen sein müßte. LECHER und SIMON⁴⁾ gewannen I aus 2-[2-Nitro-phenyl]-1-chlor-disulfan und 2-Nitro-thiophenol in 92-proz. Ausbeute. Syntheserversuche mit 2-Nitro-benzolsulfonylchlorid und Schwefelwasserstoff in Benzol blieben dagegen erfolglos. Zum Ziel gelangten V. O. LUKASHEVICH und Mitarbb.^{6,7)}, die I mit 50-proz. Ausbeute erhielten, indem sie Natriumsulfid statt Schwefelwasserstoff anwandten.

Uns gelang die Umsetzung von 2-Nitro-benzolsulfonylbromid mit Schwefelwasserstoff zu I in Eisessig, Äther, Dioxan oder Essigester mit 58-proz. Ausbeute. Eine Verbesserung der Ausbeute auf 80–100% erbrachte die Verwendung von Schwermetallsulfiden^{1,2)} (PbS, HgS, Ag₂S oder Tl₂S) in Benzol-Suspension an Stelle von Schwefelwasserstoff.



Eine Reihe neuer Trisulfide, bereitet nach der ersteren (H₂S)-Methode, sind in der Tabelle (S. 2963) aufgeführt.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **574**, 227 [1951].

²⁾ Chem. Ber. **88**, 1 [1955].

³⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 144 [1901]; C. **1901**, 1365.

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2431 [1922].

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] **1925**, 440.

⁶⁾ V. O. LUKASHEVICH und M. M. SEERGEVA, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. **67**, 851 [1949]; zit. nach C. A. **44**, 1922 [1950].

⁷⁾ V. O. LUKASHEVICH und M. M. SEERGEVA, Zhur. Obshchei Khim. **19**, 1493 [1949]; zit. nach C. A. **44**, 3452 [1950].

3. *Weitere Diaryltrisulfide*: 10 mMol des entspr. *Sulfenylhalogenids* löste man in genügend Lösungsmittel und sättigte die Lösung mit trockenem *Schwefelwasserstoff*. Den gebildeten Niederschlag filtrierte man ab und trocknete ihn. Die Ergebnisse gibt die Tabelle auf S. 2963.

Eigenschaften der Diaryltrisulfide II—VI

Verbindung II: Gelbe Substanz (aus Benzol). Löslich in heißem Aceton und Benzol sowie in kaltem Chloroform und Dioxan; mäßig löslich in heißem Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Petroläther (90—110°).

Verbindung III: Gelbe Substanz (aus Benzol). Löslich in heißem Aceton, Benzol, Essigester und Dioxan sowie in kaltem Chloroform; praktisch unlöslich in heißem Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (50—70°).

Verbindung IV: Gelbe Substanz (aus Benzol). Löslich in heißem Aceton, Benzol, Chloroform und Dioxan; sehr wenig löslich in heißem Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Methanol, Äthanol und Petroläther (70—90°).

Verbindung V: Gelbe Substanz (aus Benzol). Löslich in heißem Dioxan, Benzol und Chloroform; mäßig löslich in heißem Aceton, Essigester, Methanol, Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther (50—70°).

Verbindung VI: Blaßorangefarbene Substanz (aus Dioxan/Methanol). Löslich in heißem Aceton, Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff sowie in kaltem Dioxan; mäßig löslich in Methanol, Äthanol, Chloroform und Petroläther (50—70°).

Alle Trisulfide werden am Licht rötlichbraun.

4. *Reaktionen des 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfids (I)*

a) *Mit metallischem Quecksilber*: 1 mMol I wurde, in Benzol gelöst, mit überschüss. Quecksilber 6 Stdn. bei Raumtemperatur geschüttelt. Sodann zog man die Lösung mit heißem Benzol aus (Quecksilbersulfid wurde im festen Rückstand identifiziert) und erhielt aus dem eingedampften Extrakt 0.31 g (100% d. Th.) *2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid*⁹⁾ als gelbe Masse.

b) *Mit Kupfer*: 1 mMol I wurde, in Benzol gelöst, 24 Stdn. mit Kupfer-Pulver geschüttelt, ohne daß eine Veränderung der Komponenten eintrat.

c) *Mit Brom*: Der Lösung von 5 mMol I in 25 ccm Chloroform setzte man 12.5 mMol Brom, gelöst in 5 ccm Chloroform, zu. 24 Stdn. später dampfte man die rötliche Lösung vorsichtig ein und erhielt 2.9 g (100%) eines rötlichen Öls, das teilweise kristallisierte. Das rötliche Kristallat wurde mit dem Öl auf die Glassinterplatte eines Büchner-Trichters verbracht; beim Hindurchsaugen erwärmter trockener Luft schied sich ein rötliches Öl mit charakteristischem Geruch nach S_2Br_2 ab, in Wasser zersetzlich zu Schwefel, Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure.

Der Filterrückstand wog 2.29 g (97%). Schmp. 82—85° (aus Petroläther (50—70°)), entsprechend *2-Nitro-benzolsulfenylbromid*⁹⁾.

d) *Mit Perhydrol*: 1 mMol I, gelöst in Aceton, erhitzte man auf dem Wasserbad mit Perhydrol. Nach einiger Zeit ließ sich das praktisch unveränderte Trisulfid zurückgewinnen. Ähnliche Ergebnisse hatten RHEINBOLDT und GIESBRECHT¹⁾ erhalten.

e) *Alkalische Spaltung*: 5 mMol I wurden mit 100 ccm 3-proz. äthanol. Kalilauge 1 1/2 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern beobachtete man sodann Entwicklung von *Schwefeldioxyd*, ferner Bildung einer gelben Masse, identifiziert als das I entsprechende *Disulfid*. Über ähnliche Ergebnisse berichten LECHER und SIMON⁴⁾.

Übersicht über die dargestellten Diaryltrisulfide

Sulfonylhalogenide	Lösungsmittel	Reaktionsprodukt	Ausb. % d. Th.	Zers.-P.*) °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	S**)
	Eisessig		51	205 - 207	$C_{14}H_{12}N_2O_4S_3$ (368.4)	Ber. 26.10 Gef. 26.10
	Eisessig		45	177 - 178	$C_{14}H_{12}N_2O_4S_3$ (368.4)	Ber. 26.10 Gef. 26.07
	Essigester		63	199 - 200	$C_{12}H_6Cl_2N_2O_4S_3$ (409.2)	Ber. 23.50 Gef. 23.30
	Äther		70	212 - 213	$C_{12}H_6Br_2N_2O_4S_3$ (498.1)	Ber. 19.30 Gef. 19.54
	Eisessig		81	218 - 220	$C_{12}H_6N_4O_8S_3$ (430.4)	Ber. 22.34 Gef. 22.51

* Die Zers.-Pk. wurden in zugeschmolzenen Kapillaren ermittelt. Als Zers.-Temperatur verstehen wir diejenige, bei der in weniger als 20 Sek. völlige Zersetzung eintritt.
 ** Die Schwefelbestimmungen wurden nach der Methode von SCHÖBERL¹⁴⁾ ausgeführt.

11) T. ZINCKE und H. ROSE, Liebigs Ann. Chem. 406, 103 [1914].

12) O. FOSS, Acta chem. scand. 1, 307 [1947].

13) T. ZINCKE und J. BÄUMER, Liebigs Ann. Chem. 416, 86 [1918].

14) A. SCHÖBERL, R. JACZINSKI und P. RAMBACHER, Angew. Chem. 50, 334 [1937].