

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

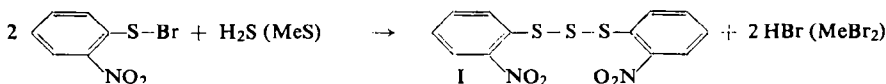
(Eingegangen am 12. Juni 1962)

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. RHEINBOLDT und E. GIESBRECHT über die Verbindungsklassen Ar-Se-S-Se-Ar<sup>1)</sup> sowie Ar-Se-Se-Se-Ar<sup>2)</sup> vorliegen, haben die entsprechenden Trisulfide Ar-S-S-S-Ar bis jetzt wenig Beachtung gefunden.

J. J. BLANKSMA<sup>3)</sup> gab an, 2,2'-Dinitro-diphenyltrisulfid (I) durch Umsetzung von 1,2-Dinitro-benzol mit Natriumtrisulfid erhalten zu haben. H. LECHER und K. SIMON<sup>4)</sup> wie auch H. H. HODGSON und J. H. NILSON<sup>5)</sup> berichteten jedoch, daß die von BLANKSMA isolierte Substanz ein Gemisch gewesen sein müßte. LECHER und SIMON<sup>4)</sup> 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.<sup>6,7)</sup>, 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<sup>1,2)</sup> (PbS, HgS, Ag<sub>2</sub>S oder Tl<sub>2</sub>S) in Benzol-Suspension an Stelle von Schwefelwasserstoff.



Eine Reihe neuer Trisulfide, bereitet nach der ersteren (H<sub>2</sub>S)-Methode, sind in der Tabelle (S. 2963) aufgeführt.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **574**, 227 [1951].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. **88**, 1 [1955].

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

<sup>4)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 2431 [1922].

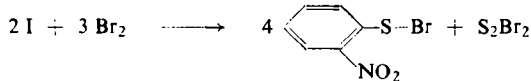
<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] **1925**, 440.

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

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

I weist einige interessante Eigenschaften auf:

1. Mit Quecksilberchlorid entstand keine Additionsverbindung, auch war in Xylo kein Thermo-chromie-Effekt zu beobachten.
2. Mit metallischem Quecksilber lieferte I 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid.
3. Brom spaltete das Trisulfid wie folgt:



4. Mit Perhydrol war praktisch keine Reaktion zu beobachten.

5. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der alkalischen Spaltung durch LECHER und SIMON<sup>4)</sup> erhielten wir mit Alkalien das I entsprechende Disulfid und Schwefeldioxyd. Jedoch verhält sich I gegen alkalische Lösungen verschieden vom Triselenid bzw. vom Selenenylsulfid, aus denen RHEINOLDT und GIESBRECHT<sup>1,2)</sup> das entsprechende Diselenid und Selenwasserstoff bzw. Schwefelwasserstoff gewonnen hatten.

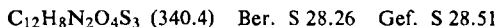
Eine vergleichende Untersuchung der UV- und IR-Spektren der drei Verbindungsklassen Ar-Se-Se-Se-Ar, Ar-Se-S-Se-Ar und Ar-S-S-S-Ar ist im Gange.

Der Autor ist der ROCKEFELLER FOUNDATION für Unterstützung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### 1. 2.2'-Dinitro-diphenyltrisulfid (I)

a) Die Lösung von 20.0 mMol 2-Nitro-benzolsulfenylbromid<sup>8)</sup> in genügend Eisessig sättigte man mit Schwefelwasserstoff. Nach 30 Min. schieden sich 1.55 g einer gelben Substanz ab, nach ihrer Abtrennung aus dem Filtrat noch weitere 0.45 g. Ausb. 2.00 g (58%). Schmp. 171–172° (Zers.) (aus Benzol). Lit.-Schmp.: 185°<sup>3)</sup>; 174.5–176°<sup>4)</sup>; 172–174°<sup>6,7)</sup>. Löslich in kaltem Chloroform und Dioxan, beim Erwärmen in Aceton, Benzol und Essigester. Wenig löslich in heißem Methanol, Äthanol und Eisessig.



Statt Eisessig wurde analog auch Dioxan, Äther oder Essigester als Lösungsmittel angewandt.

b) 5.0 mMol des Sulfenylbromids löste man in 20 ccm Benzol und gab einen 100-proz. Überschuß an Metallsulfid (PbS, HgS, Ag<sub>2</sub>S oder Tl<sub>2</sub>S)<sup>\*)</sup> zu. Die gebildete Suspension wurde sodann 12 Stdn. geschüttelt, anschließend mit heißem Benzol extrahiert und das Lösungsmittel abgedampft. Ausbeuten: Mit HgS 0.68 g (80%), mit PbS 0.85 g (100%), mit Ag<sub>2</sub>S 0.79 g (92%) und mit Tl<sub>2</sub>S 0.83 g (97%).

2. 4-Brom-2-nitro-benzolsulfenylbromid: 30 g 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid, gewonnen nach der Methode von J. J. BLANKSMA<sup>9)</sup> wurden in Tetrachlorkohlenstoff durch 10-proz. Bromüberschuß gespalten. Mit Wasserstoff reduziertes Eisen diente als Katalysator<sup>10)</sup>. Ausb. 35 g (86%) rote Nadeln vom Schmp. 122–124° (aus Petroläther (50–70°)).



\*) Die Metallsulfide wurden durch Fällung des Metallions mit Schwefelwasserstoff (PbS, HgS und Ag<sub>2</sub>S) bzw. mit Ammoniumsulfid (Tl<sub>2</sub>S) bereitet. Nach Filtration und sorgfältigem Waschen wurden die Sulfide im evakuierten Exsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

8) T. ZINCKE und F. FAR, Liebigs Ann. Chem. **391**, 67 [1912].

9) Recueil Trav. chim. Pays-Bas **20**, 127 [1901]; C. **1901**, 1364.

10) N. KHARASH, C. M. BUSS und G. I. GLEASON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1796 [1950].

3. *Weitere Diaryltrisulfide*: 10 mMol des entspr. *Sulfonylhalogenids* 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*<sup>9)</sup> 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*<sup>9)</sup>.

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 GIESBRECHT<sup>1)</sup> 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 SIMON<sup>4)</sup>.

## Übersicht über die dargestellten Diaryltrisulfide

| Sulfonylhalogenide | Lösungsmittel | Reaktionsprodukt | Ausb. % d. Th. | Zers.-P.*) °C | Summenformel (Mol.-Gew.)   | S**)                     |
|--------------------|---------------|------------------|----------------|---------------|--|--------------------------|
|                    | Eisessig      |                  | 51             | 205 - 207     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub><br>(368.4)                | Ber. 26.10<br>Gef. 26.10 |
|                    | Eisessig      |                  | 45             | 177 - 178     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub><br>(368.4)                | Ber. 26.10<br>Gef. 26.07 |
|                    | Essigester    |                  | 63             | 199 - 200     | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub><br>(409.2) | Ber. 23.50<br>Gef. 23.30 |
|                    | Äther         |                  | 70             | 212 - 213     | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub><br>(498.1) | Ber. 19.30<br>Gef. 19.54 |
|                    | Eisessig      |                  | 81             | 218 - 220     | C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub><br>(430.4)                 | Ber. 22.34<br>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 SCHÖBERL<sup>14)</sup> 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].