

Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, 29<sup>1)</sup>

## Oxidation von Organyltri- und -tetrasulfanen zu Sulfoxiden, $R_2S_nO$ und $R_2S_nO_2$ ( $n = 3, 4$ )

Ralf Steudel\* und Jörg Latte

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 30. April 1976

Durch Oxidation von Bisorganyl-tri- und -tetrasulfanen  $R_2S_n$  ( $R = tBu, 2-C_{10}H_7, n = 3, 4$ ) mit Trifluorperessigsäure werden die Sulfoxide  $R_2S_nO$  (1–3) und  $R_2S_nO_2$  (4, 5) mit O-Atomen an den Enden der Schwefelkette dargestellt. Die thermischen Eigenschaften, Infrarot- und Massenspektren werden mitgeteilt. 1–5 zersetzen sich bei Normaldruck zu Sulfonen; Pyrolyse im Vakuum ergibt den Massenspektren zufolge zum Teil monosubstituierte Sulfoxide  $RS_nOH$  und  $RS_nO_2H$  ( $n = 1–4$ ). Die Spektren der mit 1 bzw. 2 isomeren Trisulfoxide  $(RS)_2SO$  ( $R = tBu, 2-C_{10}H_7$ ) werden zum Vergleich mitgeteilt.

Sulfur Oxygen Compounds, 29<sup>1)</sup>

### Sulfane Oxides by Oxidation of Organic Trisulfanes and Tetrasulfanes

Organic tri- and tetrasulfanes  $R_2S_n$  ( $R = tBu, 2-C_{10}H_7, n = 3, 4$ ) are oxidized by trifluoro peracetic acid yielding sulfane oxides,  $R_2S_nO$  (1–3) and  $R_2S_nO_2$  (4, 5) with oxygen atoms at the terminal atoms of the sulfur chains. Properties, infrared and mass spectra of 1–5 are reported. Decomposition at normal pressure yields sulfones but according to the mass spectra pyrolysis in a vacuum generates sulfane oxides of types  $RS_nOH$  and  $RS_nO_2H$  ( $n = 1–4$ ). The spectra of the trisulfane oxides  $(RS)_2SO$  ( $R = tBu, 2-C_{10}H_7$ ) which are isomers of 1 and 2, respectively, are reported for comparison.

Organylsulfoxide der Typen  $R-SO-R$  und  $R-SO-S-R$  können auf verschiedene Weise, am einfachsten durch Oxidation der entsprechenden Organylsulfane dargestellt werden<sup>2)</sup>. Höhere acyclische Organylsulfane  $R-S_n-R$  ( $n > 2$ ) wurden bisher nicht zu Sulfoxiden, wohl aber zu Sulfonen  $R-SO_2-S_m-SO_2-R$  oxidiert<sup>3)</sup>. Dabei sollten entsprechende Sulfoxide und eventuell auch Disulfoxide als Zwischenprodukte auftreten. Über deren erstmalige Isolierung wird hier berichtet.

Bei der Auswahl geeigneter Organyltri- und -tetrasulfane wurde von der Beobachtung ausgegangen, daß Bisorganyl-trisulfan-2-oxide  $R-S-SO-S-R$  thermisch am be-

<sup>1)</sup> 28. Mitteil.: P. Luger, H. Bradaczek und R. Steudel, Chem. Ber. 109, 3441 (1976).

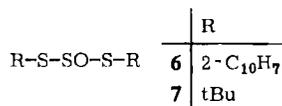
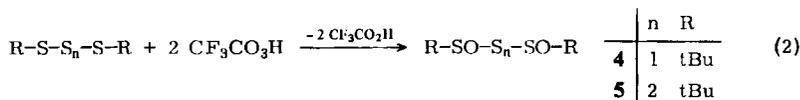
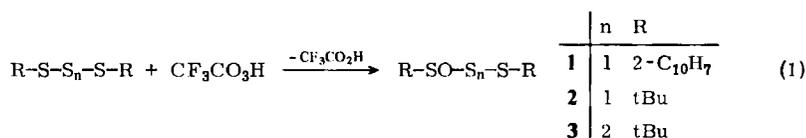
<sup>2)</sup> Literaturübersichten bei J. Latte, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1975, und E. E. Reid, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Bd. 2, S. 64 und Bd. 3, S. 374, Chem. Publ. Co., Inc., New York 1960, sowie W. E. Savige und L. A. MacLaren in N. Kharash, Organic Sulfur Compounds, Bd. 2, S. 367, Pergamon, Oxford 1966.

<sup>3)</sup> F. Fehér, K.-H. Schäfer und W. Becher, Z. Naturforsch., Teil B 17, 847 (1962).

ständigsten sind, wenn R = Aryl oder *tert*-Alkyl<sup>4-7</sup>). Daher wurden nur Sulfane mit derartigen Substituenten eingesetzt.

## 1. Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von **1**–**5** erfolgte durch Oxidation der in Methylchlorid gelösten Tri- oder Tetrasulfane bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit einer frisch aus 50–60proz. Wasserstoffperoxid und Trifluoressigsäureanhydrid in Methylchlorid bereiteten Trifluorperessigsäurelösung, wobei die Anhydridmenge so bemessen wurde, daß alles  $\text{H}_2\text{O}_2$  als  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$  und alles  $\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  gebunden wurde, was die genaue iodometrische Konzentrationsbestimmung des eingesetzten Wasserstoffperoxids voraussetzt. Beim Molverhältnis Sulfan : Persäure gleich 1 : 1 entstanden überwiegend Monosulfoxide und beim Molverhältnis 1 : 2 überwiegend Disulfoxide.



Die Isolierung der Verbindungen erfolgte durch Waschen der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zur Entfernung der Säure, Trocknen, Einengen und Umkristallisieren aus Methylchlorid/Petrolether. Die thermische Stabilität von **1**–**5** ist sehr unterschiedlich, alle Verbindungen zersetzen sich aber allmählich unter Disproportionierung in Sulfone und Sulfane. **1** und **2** sind bei  $25^{\circ}\text{C}$  einige Tage haltbar, danach treten in den IR-Spektren Sulfonabsorptionen auf. Durch Differentialthermoanalyse (DTA) und -thermogravimetrie (DTG) wurde bei **1** unter  $\text{N}_2$  eine exotherme Umwandlung in der Nähe des Schmelzpunktes ( $59\text{--}62^{\circ}\text{C}$ ) festgestellt, ohne daß bis  $120^{\circ}\text{C}$  ein Masseverlust eintrat. Dagegen schmilzt das mit **1** isomere Bis(2-naphthyl)trisulfan-2-oxid (**6**) bei  $124^{\circ}\text{C}$  unter quantitativer Zersetzung zu Schwefeldioxid, Di- und Trisulfan<sup>4, 5, 7</sup>).

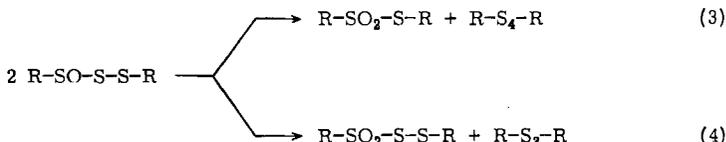
**2** ist in organischen Lösungsmitteln gut löslich. Beim Destillieren im Kugelrohr ging bei  $70^{\circ}\text{C}$  und ca.  $10^{-2}$  Torr ein gelbes Öl über, das chromatographisch an Kieselgel in drei Fraktionen zerlegt wurde, die aus  $\text{R}_2\text{S}_3$  und  $\text{R}_2\text{S}_4$  (Frakt. 1),  $\text{R-SO}_2\text{-S-R}$  (Frakt. 2) und  $\text{R-SO-S-R}$  (Frakt. 3) bestanden, während der Destillationsrückstand nach Umkristallisieren aus Petrolether als  $\text{R-SO}_2\text{-S-S-R}$  identifiziert wurde:

<sup>4</sup>) L. Field und W. B. Lacefield, *J. Org. Chem.* **31**, 3555 (1966).

<sup>5</sup>) R. Steudel, P. W. Schenk und J. Bilal, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **353**, 250 (1967).

<sup>6</sup>) R. Steudel und G. Scheller, *Z. Naturforsch., Teil B* **24**, 351 (1969).

<sup>7</sup>) R. Steudel, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1969.



**3** ist bei 25°C nicht beständig und selbst bei -20°C entstanden innerhalb von 4 Wochen flüssige und feste Zersetzungsprodukte. Die DTA zeigte eine exotherme Reaktion bei ca. 70°C an, so daß die Verbindung nur unter Zersetzung schmilzt.

**4** ist weniger gut löslich als **2** und **3** sowie viel unbeständiger. Bei 10°C zersetzt es sich innerhalb von 1–2 h zu einer gelblichen Flüssigkeit, die aus Sulfanen und Sulfonen besteht. Da dabei keine leichtflüchtigen Produkte entstehen, war zwar eine Elementaranalyse möglich, nicht jedoch die Bestimmung von Mol.-Masse und Schmelzpunkt.

Auch **5** ist bei 25°C nicht und bei -20°C maximal einige Tage haltbar, weswegen die Mol.-Masse nicht ermittelt werden konnte und die iodometrische Sauerstoffbestimmung<sup>5)</sup> zu niedrige Werte ergab, da dabei nur Sulfoxid- und nicht Sulfongruppen erfaßt werden, die auch hier IR-spektroskopisch als Zersetzungsprodukte nachgewiesen wurden.

## 2. Spektren und Strukturen

Die Konstitution der Verbindungen **1–5** wurde aus den Analysen und spektroskopischen Daten ermittelt.

Die Schwingungsspektren sind außer durch die typischen Frequenzen der Substituenten vor allem durch die im IR sehr starken Absorptionen der SO-Gruppen charakterisiert. Da die Lage der SO-Valenzschwingung in Thionylverbindungen in eindeutiger Weise von den Substituenten abhängt<sup>8)</sup>, kann man die Stellung des Sauerstoffatoms in Tri- und Tetrasulfanoxiden eindeutig ermitteln. Bei **1–5** liegt  $\nu(\text{SO})$  im Bereich 1085 bis 1101  $\text{cm}^{-1}$ , was der Gruppierung C–SO–S entspricht. Bei den mit **1** bzw. **2** isomeren Trisulfan-2-oxiden **6** und **7** liegt  $\nu(\text{SO})$  dagegen um 18  $\text{cm}^{-1}$  höher, was nur mit der Gruppierung S–SO–S zu vereinbaren ist (vgl. Tab. 1). Die im IR relativ schwachen SS-Valenzschwingungen und die SO-Deformationsschwingungen konnten in den bandenreichen Spektren nicht eindeutig identifiziert werden.

Tab. 1. SO-Valenzschwingung der kristallinen Sulfanoxide **1–7** (in  $\text{cm}^{-1}$ )

	R = 2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	tBu
R–SO–S–S–R	1: 1101	2: 1088
R–SO–S <sub>2</sub> –S–R		3: 1100
R–SO–S–SO–R		4: 1085
R–SO–S <sub>2</sub> –SO–R		5: 1100
R–S–SO–S–R <sup>4–7)</sup>	6: 1118	7: 1108

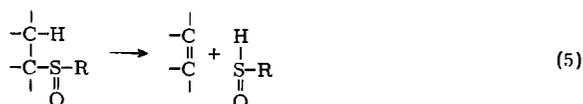
Die Massenspektren von **1–7** (Tab. 2) zeigen klar die unterschiedliche Stellung der Sauerstoffatome in den Trisulfan-2-oxiden einerseits und den durch Oxidation erhaltenen Sulfanoxiden andererseits an, da Fragmente der Art R–SO bei **6** und **7** wesentlich sel-

<sup>8)</sup> R. Steudel, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 156 (1970).



tener sind als bei 1–5. Die Fragmentierung ist von einer thermischen Zersetzung überlagert, weswegen auch die relativen Intensitäten stärker als gewöhnlich von den Meßbedingungen abhängen. Nur bei 2 und 4 wurden schwache Molekülpeaks beobachtet. Die bei der Zersetzung entstehenden Sulfone sind massegleich mit den um ein Schwefelatom reicheren Sulfanen, wodurch die Zuordnung mancher Peaks nicht eindeutig ist.

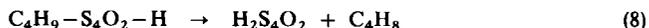
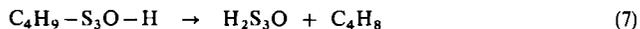
In allen Massenspektren treten Moleküle der Art  $R-S_n-H$  und/oder  $R-S_nO-H$  und/oder  $R-S_nO_2-H$  auf, was auf Eliminierungsreaktionen folgenden Typs zurückgeführt werden kann:



Derartige Eliminierungen wurden bereits bei Bisorganyl-disulfanoxiden<sup>9,10)</sup> nachgewiesen. Bemerkenswert ist vor allem die hohe Intensität von  $RS_3OH$  in den Spektren der beiden Isomeren 2 und 7. Daraus geht hervor, daß die Eliminierung des Olefins  $C_4H_8$  eine bevorzugte Pyrolysereaktion der *tert*-Butylsulfanoxide im Hochvakuum ist:



Die analoge Reaktion tritt auch bei den Tetrasulfanoxiden 3 und 5 ein, wobei  $RS_4OH$  bzw.  $RS_4O_2H$  gebildet werden. Das Wasserstoffatom ist vermutlich am Schwefel gebunden, da auch im Hydrogensulfite-Ion  $HSO_3^-$  eine SH- und keine OH-Bindung vorliegt. Die Moleküle  $RS_nOH$  und  $RS_nO_2H$  sind danach einseitig substituierte Derivate der bisher nicht rein, sondern nur in Form von Gemischen dargestellten Sulfanoxide  $H_2S_nO_m$  ( $n > m$ )<sup>11–13)</sup>. Theoretisch könnten derartige Verbindungen durch eine zweite  $C_4H_8$ -Eliminierung im Anschluß an Reaktion (6) entstehen:



In den Spektren treten jedoch bei den Massenzahlen von  $H_2S_3O$  (114),  $H_2S_4O$  (146) bzw.  $H_2S_4O_2$  (162) nur schwache Peaks auf. Da diese Verbindungen massegleich mit  $R_2$ ,  $R_2S$  bzw.  $R_2SO$  ( $R = tBu$ ) sind, wurde durch ein Hochauflösungsspektrum von 5 auf  $H_2S_4O_2$  geprüft. Dabei wurde berücksichtigt, daß der Peak bei 162 von allen drei in Frage kommenden am stärksten war. Die gefundene Masse von 162.1085 entsprach jedoch der von  $(C_4H_9)_2SO$  (162.1078), und  $H_2S_4O_2$  (161.8938) konnte ausgeschlossen werden.

Die Eliminierung von  $C_4H_8$  aus der Gruppe  $C_4H_9-S-$  ist nicht von der Stellung des oder der Sauerstoffatome in den Sulfanoxiden abhängig und überhaupt nicht an das Vorhandensein von Sauerstoff gebunden. Man beobachtet nämlich auch im Massenspektrum von  $(C_4H_9)_2S_3$  das Ion  $RS_3H^+$  mit hoher Intensität ( $RS_3H:RS_3 = 25:1$ ). Beim

<sup>9)</sup> E. Block, J. Amer. Chem. Soc. 94, 642, 644 (1972).

<sup>10)</sup> E. Block und S. W. Weidman, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5046 (1973).

<sup>11)</sup> P. W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem. 77, 437 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 402 (1965).

<sup>12)</sup> P. W. Schenk, W. Kretschmer, R. Ludwig, R. Steudel und M. Töpert, Angew. Chem. 77, 1089 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 1093 (1965).

<sup>13)</sup> P. W. Schenk, R. Steudel, R. Ludwig und J. Bilal, Ann. Génie Chim. 3, 82 (1967).

$(C_4H_9)_2S_4$  ist dagegen der Zerfall in  $R_2S_2$  und  $S_2$ , der zum Auftreten der Ionen  $S_n^+$  ( $n = 1-8$ ) führt, die Primärreaktion und erst sekundär entsteht  $RS_2H$  (70 eV, Proben temperatur 150°C). Der Nachweis von  $RS_nH$  spricht ebenfalls dafür, daß die Sulfoxide  $RS_nO_mH$  SH- statt OH-Gruppen enthalten.

Über analoge Eliminierungsreaktionen bei Di- und Trisulfanen wurde kürzlich auch von Block et al.<sup>14)</sup> berichtet.

Auch die Bis(2-naphthyl)trisulfanoxide **1** und **6** zerfallen im Massenspektrometer unter Bildung von RSH und – im Falle von **1** –  $RSO_2H$  sowie  $RS_2OH$ . Die intensiven Peaks bei 116 und 115 sind nicht als  $H_2S_3O$  bzw.  $HS_3O$  zu deuten, da sie auch im Spektrum von  $R_2S_3$  auftreten und die genauen Massenzahlen mit denen von  $C_9H_8$  bzw.  $C_9H_7$  übereinstimmen (gef. 116.0626 und 115.0548). Der intensive Peak bei 160 Masseneinheiten wurde als RSH identifiziert (gef. 160.0330, ber. 160.0347).

Wir danken dem Bundesminister für Wirtschaft (ERP-Sondervermögen), dem Verband der Chemischen Industrie und der Farbwerke Hoechst AG für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät IR 12 der Firma Beckman. Raman-Spektren: Gerät Cary 82 der Firma Varian MAT. Massenspektren: Geräte CH 7 und 711 der Firma Varian MAT (Ionenquellentemperatur ca. 220°C). Die Mol.-Massen wurden mit einem Gerät der Firma Yokogawa (Typ 2707 mit elektronischem Galvanometer) kryoskopisch in Benzol gemessen. Bei den Elementaranalysen wurden C und H gaschromatographisch, S nach Schöniger und O iodometrisch bestimmt.

### Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von **1**–**5**

**Oxidationslösung:** 2 g Wasserstoffperoxid (50 Gew.-% = 0.029 mol  $H_2O_2$ , enthält nach Herstellerangaben Spuren Natriumhydrogendiphosphat und Ammoniumnitrat) werden in 100 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und bei 0°C schnell und unter intensivem Rühren mit 12 ml Trifluoressigsäureanhydrid tropfenweise versetzt. Nachdem eine homogene Lösung entstanden ist, ist das Eisbad nicht mehr erforderlich.  $H_2O_2$ -Lösungen geringerer Konzentration müssen zuvor i. Vak. eingeeengt werden, bis der iodometrisch ermittelte Gehalt mehr als 50% beträgt. Die Anhydridmenge wird dann entsprechend bemessen.

**Bis(2-naphthyl)trisulfan-1-oxid (1):** 10.3 g (0.029 mol) Bis(2-naphthyl)trisulfan in 400 ml Methylenchlorid werden bei –40°C innerhalb 1 h tropfenweise mit der Oxidationslösung (0.029 mol  $H_2O_2$ ) versetzt, wobei ein Niederschlag ausfällt, der sich beim Erwärmen auf –10°C wieder löst. Die Lösung wird 3 mal mit Eiswasser, 1 mal schnell mit kalt gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und 3 mal mit je 200 ml Eiswasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Umkristallisieren des ockerfarbenen Niederschlages aus Methylenchlorid/Petrolether ergab gelbe Kristalle. Schmp. 59–62°C (Zers.); Ausb. 8.3 g (77%).

IR: 3060 m, 1625 s, 1588 m, 1582 m, 1500 m, 1347 m, 1270 m, 1242 m, 1198 m, 1133 m, 1101 sst, 1068 m, 1055 m, 965 m, 945 m, 903 m, 870 m, 850 s, 822 sst, 769 s, 748 sst, 641 m, 632 m, 602 s, 598 s, 530 m, 487 s, 475 m, 465 m, 412 s, 362  $cm^{-1}$  m. – Raman: 1625 (1), 1572 (1), 1455 (1) 1371 (5), 1070 (1), 1058 (1), 768 (3), 600 (1), 518 (1), 432 (3), 390 (1), 363 (1), 320 (1), 278 (2), 232 (1), 170 (1), 128/125  $cm^{-1}$  (7).

$C_{20}H_{14}OS_3$  (366.5) Ber. C 65.54 H 3.85 S 26.24

Gef. C 65.97 H 3.82 S 26.63 Mol.-Masse 363

<sup>14)</sup> E. Block, M. D. Bentley, F. A. Davis, I. B. Douglass und J. A. Lacadie, J. Org. Chem. **40**, 2770 (1975).

*Bis(tert-butyl)trisulfan-1-oxid (2)*: 6.18 g (0.029 mol) *Bis(tert-butyl)trisulfan* werden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.029 ml  $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$  oxidiert. Nach dem Waschen wie bei der Darstellung von **1** wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand aus kaltem Petrolether umkristallisiert, worin **2** sehr gut löslich ist. Übelriechende Kristalle. Schmp.  $63-65^\circ\text{C}$ ; Ausb. 2.0 g (20%).

IR: 2971 st, 2928 m, 2917 m, 2870 m, 1475 st, 1460 st, 1393 m, 1368 sst, 1315 m, 1168 sst, 1113 st, 1088 sst, 1020 m, 1013 m, 637 m, 569 m, 539 m, 488 m, 466 m,  $386\text{ cm}^{-1}$  m. — Raman: 1460 (1), 1445 (1), 1170 (1), 1090 (1), 802 (2), 798 (1), 790 (1), 570 (5), 538 (1), 487 (1), 466 (2), 395 (1), 366 (1), 335 (2), 275 (4), 150/140/130  $\text{cm}^{-1}$  (6).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OS}_3$  (226.4) Ber. C 42.43 H 8.01 S 42.48  
Gef. C 41.93 H 7.89 S 43.41 Mol.-Masse 227

*Bis(tert-butyl)tetrasulfan-1-oxid (3)*: 7.12 g (0.029 mol) *Bis(tert-butyl)tetrasulfan* werden in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-45^\circ\text{C}$  oxidiert, wie für **1** beschrieben. Das beim Abziehen des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. verbleibende Rohprodukt wird 3 mal aus kaltem Petrolether umkristallisiert. Farblose, geruchlose Nadeln. Schmp.  $68-78^\circ\text{C}$  (Zers.); Ausb. 2.0 g (26%).

IR: 2960 st, 2890 st, 2855 st, 1460 st, 1394 m, 1370 st, 1175 st, 1100 sst, 1015 m, 789 m, 570 m, 487 m, 465 m,  $389\text{ cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{OS}_4$  (258.5) Ber. C 37.17 H 7.02 O 6.19 S 49.62  
Gef. C 36.96 H 6.81 O 6.32 S 49.81 Mol.-Masse 257

*Bis(tert-butyl)trisulfan-1,3-dioxid (4)*: Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie bei **2**, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge Oxidationslösung. Ausb. 4.5 g (63%). Zerfließt bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_3$  (242.4) Ber. C 39.64 H 7.48 S 39.68 Gef. C 40.64 H 7.64 S 40.38

*Bis(tert-butyl)tetrasulfan-1,4-dioxid (5)*: Darstellung und Aufarbeitung erfolgen wie bei **3**, jedoch unter Verwendung der doppelten Menge Oxidationslösung. Schmp.  $78-79^\circ\text{C}$  (Zers.); zerfließt bei  $25^\circ\text{C}$  innerhalb von 15 min.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_4$  (274.5) Ber. C 35.01 H 6.61 O 11.29 S 47.73  
Gef. C 35.37 H 6.79 O (9.0) S 46.09

Abbildungen der IR- und Raman-Spektren von **1-7** sowie der bei der Zersetzung dieser Verbindungen entstehenden Sulfane, Sulfone und Disulfone finden sich bei *Latte*<sup>2)</sup>.