

Über Dibenzyl-disulfidmonoxyd, β -(α -Aminopropionsäure)-benzyl-disulfid, sowie über einen Vergleich des Umsatzes eines Disulfides und eines tertiärenamins mit aktivem Sauerstoff.

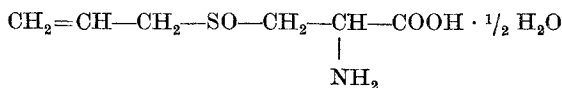
Von

H. Bretschneider und W. Klötzer.

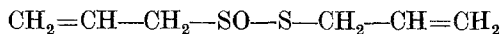
Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 21. Nov. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Nov. 1949.)

Monoxyde von Disulfidsystemen erregten in neuerer Zeit Interesse, als Arbeiten von *Cavallito*¹ und *Stoll*² zeigten, daß im Knoblauch (*Allium sativum*) ein S-Allylcysteinsulfoxyd enthalten ist, welches Alliin (I) genannt wurde². Dieses ist nur bei schonender, fermentativer Prozesse ausschließender Aufarbeitung erhältlich und selbst bakteriologisch indifferent. Es stellt die Muttersubstanz eines Allicin (II) genannten Stoffes vor, welcher als Diallyl-disulfid-monoxyd (Allylester der Allylthiosulfinsäure) erkannt wurde und auch synthetisch erhalten werden konnte. Allicin erwies sich als stark antibakteriell wirksam³.

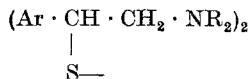


(I)



(II)

Die Synthese einer größeren Anzahl arylsubstituierter Cystamin-derivate⁴ der allgemeinen Formel



¹ *C. J. Cavallito*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1952 (1944).

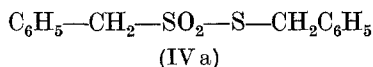
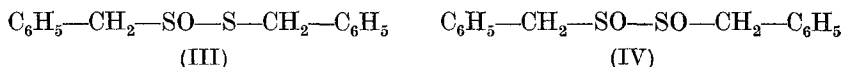
² *A. Stoll*, Helv. chim. Acta **31**, 189 (1943).

³ *C. J. Cavallito*, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1956 (1944).

⁴ *H. Bretschneider*, 10. Mittlg. über Studien auf dem Gebiete der Phenyl-alkanolamine, Mh. Chem. **81**, 372 (1950).

veranlaßte uns zu versuchen, Monoxyde der S—S-Brücke in diesen substituierten Cystaminderivaten darzustellen. Es sei vorweggenommen, daß dies nicht gelang.

Für Vorversuche sollte das Monoxyd des Dibenzyldisulfids dargestellt werden. Diese Verbindung (III) ist im Gegensatz zu dem schon 1912 von *Smythe*⁵ dargestellten Dioxyd (IV bzw. IV a) vom Schmp. 108° nicht bekannt⁶.



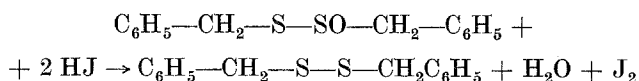
Als beste Darstellung für das Monoxyd (III) ergab sich die Oxydation des Disulfids mit einem Äquivalent Benzopersäure in Chloroform, wobei (III) in Ausbeuten von etwa 65% anfällt. Geringere Ausbeuten wurden in Eisessig mit H₂O₂ erhalten. Es zeigte sich, daß bei letzterer Arbeitsweise in verdünnter Lösung und bei tieferer Temperatur ein Gemisch von Monoxyd bzw. Dioxyd (15 bzw. 22% d. Th.) erhalten wird. Das Disulfidmonoxyd (III) stellt weiße Kristalle vom Schmp. 86° dar. Bemerkenswert ist eine stark reizende Wirkung auf die Schleimhäute. Das Monoxyd ist eine recht unbeständige Substanz und im trockenen Zustand nur etwa 1 Monat haltbar, im Gegensatz zu dem durchaus beständigen Disulfid und Disulfiddioxyd. Bei seiner Zersetzung zerfließt es unter Bildung eines rötlichen Harzes. Ähnliche Zersetzungserscheinungen beobachtet man bei seinem Schmp. und nach Passieren einer Benzol-lösung durch Aluminiumoxyd. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht näher untersucht, weswegen auch nicht gesagt werden kann, ob eine denkbare Disproportionierung zu Disulfid und Disulfiddioxyd eintritt. Relativ beständig erweist sich die Verbindung beim Erwärmen mit Eisessig oder alkohol. Schwefelsäure. Alkalien in Alkohol hingegen wirken unter Thiolbildung und Dunkelfärbung bei 50° rasch ein, wobei aber keine SO₂-Bildung beobachtet werden konnte, wie sie *Cavallito* am Allicin sah. Vermutlich sind die Zersetzungserscheinungen beim Lagern in Glasgefäßen und am Aluminiumoxyd ebenfalls als *Alkali*wirkung zu deuten.

Die Einwirkung von Reduktionsmitteln führt unter gelinden Bedingungen zum Disulfid zurück. Beim Eintragen von schwefelsaurer

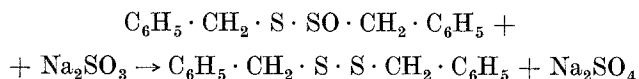
⁵ *J. A. Smythe*, J. chem. Soc. London 1912, 101. — Vgl. auch *S. W. Lee*, Chem. Zbl. 1940 I, 3645.

⁶ Eine endgültige Entscheidung zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Formel des Disulfiddioxyds ist unseres Wissens nicht geführt worden. Der asymmetrischen dürfte der Vorzug zu geben sein. Vgl. *H. Gilman*, J. Amer. chem. Soc. 47, 851 (1925).

Jodkalilösung in die Alkohollösung der Substanz kann die Reduktion durch Titration des ausgeschiedenen Jods quantitativ verfolgt werden.

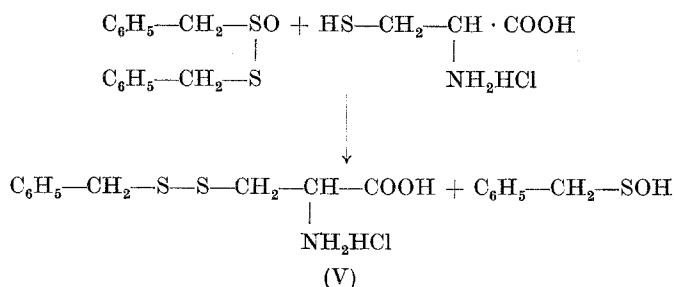


Mit neutralem Sulfit (1 Mol) in wäbr. alkohol. Lösung wurde bei 75° quantitative Bildung des Disulfids beobachtet:



(Disulfid selbst reagiert unter gleichen Bedingungen mit Überschuß an Natriumsulfit unter Thiolbildung.) Diese an Disulfiden durch Sulfit zu beobachtende Spaltung der Disulfidbrücke zu Thiol und Thioschwefelsäure (Reaktion nach *Schöberl*), welche am Sulfoxyd (III) zur Benzylsulfensäure und Benzylthioschwefelsäure führen könnte, tritt somit nicht ein. Durch Oxydationsmittel ist die Verbindung in das Disulfid-dioxyd (IV) verwandelbar, wozu man am besten in Eisessig mit H_2O_2 bei 55° arbeitet. Weniger gut erfolgt die Weiteroxydation mit Benzopersäure in Chloroform.

Der Umsatz des Allicins mit *Cystein* wurde von *Cavallito*³ bearbeitet und als Deutung für die bakteriologische Wirksamkeit des Allicins herangezogen. Auch das hier beschriebene Disulfidmonoxyd setzt sich in alkohol. Lösung mit Cysteinhydrochlorid um, unter Bildung von β -(α -Aminopropionsäure)-benzylsulfid (V), welches als Chlorhydrat vom Schmp. 175 bis 180° durch Fällen der alkohol. Lösung mit Äther isoliert wurde. Vermutlich tritt folgende Reaktion ein:



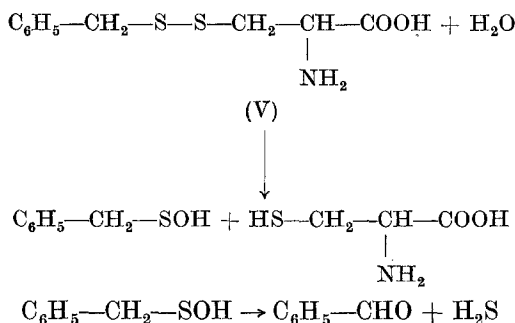
Die in dieser Reaktionsgleichung aufscheinende Benzylsulfensäure wurde nicht sichergestellt.

An Reaktionen der neuen Aminodisulfidsäure (V), die für ihre Konstitution beweisend sind, sind zu nennen:

Bei alkalischer Hydrolyse von (V) nach *Schöberl*⁷ können H_2S bzw. Benzaldehyd (als Bleisulfid bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazon) nachge-

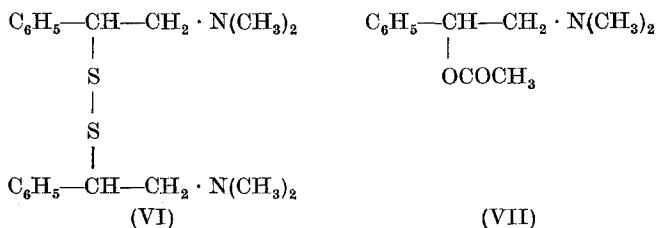
⁷ *A. Schöberl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 1545 (1934).

wiesen werden. Daneben kann qualitativ noch das Auftreten einer Thiolgruppierung nachgewiesen werden, so daß die Gesamtreaktion der Hydrolyse folgendes Bild ergibt:



Für Zwecke der bakteriologischen Prüfung⁸ mußte das Dibenzyl-disulfidmonoxyd in Wasser unter Zusatz von Alkohol gelöst werden. Es zeigte (im Gegensatz zum leicht wasserlöslichen Allicin) in der Konzentration von 1:25000 keine Wirkung auf *Staphylococcus aureus* und *Coli* (Lochplattentest). Dies scheint bemerkenswert, weil die von *Cavallito* als Erklärung für die Wirksamkeit des Allicins angenommene Reaktion mit Cystein, wie eben erwähnt, beim Umsatz von (III) mit Cystein sicher nachgewiesen werden konnte.

Nach der Darstellung und Untersuchung von (III) wurde der Frage nach der partiellen Oxydierbarkeit der Disulfidgruppierung im Bisdimethylamino-methyl-benzyl-disulfid⁴ (VI) nähergetreten. Zur Verfolgung der relativen Sulfoxyd- und N-Oxydbildung wurde Dibenzyl-disulfid einerseits und Dimethylamino-methyl-phenyl-carbinolacetat⁹ (VII) andererseits gewählt. Versuche zeigten, daß die Bildungsgeschwindigkeit des S-Oxyds in Chloroform durch Benzopersäure größer ist als die des N-Oxyds.



Die Oxydationsgeschwindigkeit beider Verbindungen differiert anfänglich wenig, jedoch ist für den völligen Verbrauch eines Sauerstoffatoms

⁸ Für die bakteriologische Prüfung möchten wir auch an dieser Stelle Herrn Dozent Dr. H. Hölzl des Hygienischen Institutes der Universität Innsbruck (Vorstand Prof. Dr. W. Hauptmann) unseren Dank aussprechen.

⁹ H. Bretschneider, Mh. Chem. 76, 368 (1946).

durch die tertiäre Aminogruppe fast die doppelte Reaktionszeit erforderlich als für die Oxydation des Disulfidsystems.

Trotz dieser Befunde, welche die Darstellung eines S-Monoxyds von (VI) als prinzipiell möglich erscheinen lassen, gelang es nicht, eine solche Verbindung aus den verschiedenen Oxydationsansätzen herauszuarbeiten.

Experimenteller Teil.

(Versuche von W. Klötzer.)

Bildung des Dibenzylsulfidmonoxyds (IV) (Versuch 1) und des Dibenzylsulfidmonoxyds (III) neben (IV) (Versuch 2) bei Oxydation des Disulfids mit Perhydrol-Eisessig.

Versuch 1. 0,4927 g Dibenzylsulfid (0,002 Mol) wurden in 7 ccm Eisessig gelöst und mit einer einem aktiven O-Atom entsprechenden Eisessiglösung von Perhydrol (1 ccm) langsam versetzt und 90 Min. bei Zimmertemp. reagieren gelassen (Verbrauch des Oxydationsmittels). Dann wurde bei 50° im Vak. der Eisessig abgezogen. Es hinterblieb ein braungefärbter, mit Kristallen durchsetzter Rückstand. Der Rückstand wurde aus siedendem Äther umgelöst (Dibenzylsulfid ist bereits in kaltem Äther sehr leicht löslich). Kristalle vom Schmp. 104°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äther zeigte die Verbindung einen Schmp. von 107°. Ausbeute: 0,21 g. Das Produkt ist identisch mit dem von *Smythe*⁵ durch Oxydation mit H₂O₂ in Alkohol erhaltenen Dibenzylsulfoxyd vom Schmp. 108°. Die geringe Ausbeute an IV ist durch die Verwendung von nur 1 Grammatom Sauerstoff erklärlich, weil bei diesem Versuch das *Monoxyd* angestrebt wurde. Monoxyd (III) neben Dioxyd (IV) wurden hingegen bei gleicher Menge Oxydationsmittel beim Arbeiten in *verdünnterer* Lösung isoliert (siehe nächster Versuch).

Versuch 2. 1,2318 g (0,005 Mol) Dibenzylsulfid wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. mit 12,5 ccm eines einem O-Atom entsprechenden Eisessig-Perhydrol-Gemisches versetzt. Nach 90 Min. wurde eine Probe entnommen, die noch starke H₂O₂-Reaktion zeigte. Beim Verdünnen mit Wasser entstand eine weiße Fällung (Schmp. 69 bis 70°), die als Dibenzylsulfid identifiziert wurde. — Die Hauptmenge der Eisessiglösung blieb bei Zimmertemp. noch 36 Stdn. stehen, nach welcher Zeit nur mehr Spuren von aktivem Sauerstoff nachgewiesen werden konnten. Die Eisessiglösung wurde schonend eingedampft und aus dem Rückstand 0,2 g Dibenzylsulfidmonoxyd (III) durch Umkristallisieren aus Äther isoliert (Schmp. 86°, Mischprobe mit dem wie unten gewonnenen). Aus der Mutterlauge schieden sich 0,3 g Kristalle ab, die nach Umlösen aus Alkohol einen Schmp. von 107° aufwiesen und mit Dibenzylsulfidmonoxyd (108°) keine Depression ergaben. Über die präparative Darstellung, Eigenschaften und Reaktionen von (III) siehe folgende Versuche.

Darstellung von Dibenzylsulfidmonoxyd (III) aus dem Disulfid mit Benzopersäure in Chloroform.

Bereitung und Titerstellung der Benzopersäure in Chloroform nach *Weygand* (Organische Experimentierkunst, S. 248). 1 ccm der Lösung enthielt nach der Titration 0,000391 Grammatom aktiven Sauerstoff. Um 0,01 Mol Disulfid zum Monoxyd zu oxydieren, berechnen sich 25,6 ccm obiger Persäurelösung.

In Anlehnung an die Darstellung des Diallyldisulfidmonoxyds⁸ wurde wie folgt verfahren: 0,01 Mol = 2,4637 g Dibenzylsulfid wurden in 102,4 ccm Chloroform gelöst, langsam unter Eiskühlung mit 25,6 ccm Chloroform-Benzopersäurelösung versetzt und 1 Std. bei Zimmertemp. stehen gelassen.

Es resultierten daher insgesamt 128 ccm Lösung, von denen 5 ccm 1 ccm der unverd. Persäurelösung entsprechen. Es müßten also, falls kein Sauerstoff in Reaktion tritt, diese 5 ccm 7,82 ccm Thiosulfat verbrauchen.

Zeit	Verbrauch an 1/10 n Thiosulfat pro 5 ccm Reaktionslösung
0 Min.	7,82 ccm
25 „	1,47 „
70 „	0,00 „

Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel im Vak. abgezogen, nachdem die Benzoesäure durch 3maliges Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung entfernt worden war. Es hinterblieben rosafarbene, stechend riechende Kristalle, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther einen konst. Schmp. von 86° zeigten (die Substanz reizt stark Augen und Gesichtshaut). Ausbeute = 1,7 g = 65% d. Th. Die Mischprobe mit Dibenzylsulfid (Schmp. 70°) ergab deutliche Depression auf 60°, die mit dem Dibenzylsulfidmonoxyd (IV) (Schmp. 108°) eine auf 73°.

$C_{14}H_{14}OS_2$ (262,3). Ber. C 64,10, H 5,38, S 24,41.

Gef. C 64,38, H 5,41, S 23,94.

Thermische Stabilität des Dibenzylsulfidmonoxyd (III).

Die folgenden Versuche wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach Kofler durchgeführt. Schmp. von III = 86°:

Nach Erhitzen auf 88° und Abkühlung Schmp. = 75° (Kristalle);

nach Erhitzen auf 95° und Abkühlung Schmp. = 60° (einzelne Kristalle);

nach Erhitzen auf 110° und Abkühlung Schmp. = kristallisiert nicht mehr.

Das Monoxyd erleidet daher schon bei seinem Schmp. von 86° beginnende Zersetzung.

Stabilität von Dibenzylsulfidmonoxyd gegen Eisessig.

Je 0,1 g Dibenzylsulfidmonoxyd wurden in Eisessig gelöst und bei verschiedenen Temp. (7°, 30°, 65°) 2½ Stdn. stehen gelassen. Dann wurde im ersten Fall (7°) mit Wasser verdünnt und in allen anderen Fällen der Eisessig im Vak. abgezogen. Die Untersuchung der Rückstände ergab in allen drei Fällen unverändertes Monoxyd vom Schmp. 86°. Das Monoxyd ist also bis 65° in Eisessiglösung stabil.

Versuch der chromatographischen Trennung von Dibenzylsulfid und der Oxyde III und IV an Aluminiumoxyd.

Bei einem Durchlaufchromatogramm von je 0,1 g der genannten Verbindungen in Benzol an 40 g Aluminiumoxyd konnten in vier fraktioniert aufgefangenen Filtraten die gesamten 0,3 g des aufgegebenen Materials wieder gefunden werden. Die Hauptfraktion vom Schmp. 59 bis 64° erwies sich als ein Gemisch aller drei Substanzen (Mischprobe unter Depression mit Reinsubstanzen). Die Rosafärbung dieser Fraktion deutete auf typische

Zersetzung von III hin. Die Zersetzlichkeit von III an Aluminiumoxyd wurde durch den Befund erbracht, daß nach dem Passieren einer Benzol-lösung von III durch Aluminiumoxyd ein rosa gefärbtes Kristallinat gleich unscharfen Schmelzpunktes wie oben erhalten wurde.

Beständigkeit von Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) gegen Mineralsäuren.

50 mg Monosulfoxyd wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm 2 n H_2SO_4 versetzt. Dabei trat noch keine Fällung auf. Man ließ die Lösung bei Zimmertemp. 60 Min. stehen. Durch Verdünnen mit Wasser konnten 30 mg weiße Kristalle gefällt werden. Schmp. = 84° . Mischproben mit dem entsprechenden Disulfid und Disulfoxyd ergaben deutliche Depression, während die Mischprobe mit der Ausgangssubstanz keine Depression ergab. Die Verbindung ist also in wäbr.-alkohol. Lösung gegen Mineralsäuren stabil.

Verhalten gegen Jodwasserstoff.

50 mg Monosulfoxyd (III) wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer 10%igen schwefelsauren Kaliumjodidlösung bei Zimmertemp. versetzt, ohne daß eine Fällung des Sulfoxyds auftrat. Die geringe Fällung von KJ wurde durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser in Lösung gebracht. Es trat sofort starke Jodabscheidung auf, die mit 3,60 ccm n/10 Thiosulfat-lösung zurücktitriert wurde. Dies entspricht dem Reagieren des gesamten in (III) oxydisch gebundenen Sauerstoffs. Eine entsprechende Blindprobe ergab keine nennenswerte Jodabscheidung. Es wird also durch HJ in wäbr.-alkohol. Lösung das O-Atom abgespalten. Zum präparativen Beweis wurde nach der Titration die klare Lösung mit Wasser versetzt. Die abgeschiedene, weiße Fällung wurde als *Dibenzyldisulfid* durch Mischprobe identifiziert.

Reaktion von Dibenzyldisulfidmonoxyd (III) mit Natriumsulfit.

1,31 g Monoxyd (0,005 Mol) und 0,63 g Natriumsulfit (1 Mol) wurden unter Zusatz von so viel Natriumacetat mit Alkohol-Wasser (3 : 2) unter Erwärmen in Lösung gebracht (Gesamtvolumen zirka 30 ccm), daß ein pH von 7 bis 8 resultierte (ein geringer unlöslicher Rückstand erwies sich als Natriumsulfit und Monoxyd in ungefähr gleichem Verhältnis). Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Abkühlen schieden sich 1,2 g (98% d. Th.) weißer Nadeln ab, die durch Mischprobe als Dibenzyl-disulfid identifiziert wurden. In der Lösung konnte kein Thiol nachgewiesen werden, jedoch ergab sich mit Bariumchlorid starke Sulfatfällung.

Weiteroxydation des Dibenzyldisulfidmonoxyds (III) zu Dibenzyldisulfid-dioxyd (IV).

1. Mit Benzopersäure in Chloroform. 0,6559 g (0,0025 Mol) Monoxyd (III) wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 8 ccm einer, eine äquival. Menge aktiven Sauerstoff enthaltenden Benzopersäurelösung bei Zimmertemp. langsam versetzt. Nach 60 Min. wurde nach Ausschütteln der Benzosäure mit Natriumbikarbonatlösung das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther konnten 0,1 g unverändertes Monoxyd (Schmp. 86°) isoliert werden. Aus der Mutterlauge kristallisierten 0,1 g Disulfiddioxyd (IV) in Stäbchen (Schmp. 107°), das mit der Reinsubstanz (108°) keine Depression ergab. Der Rest der Mutter-lauge war ein rötliches Öl, welches nicht kristallisiert werden konnte.

2. Mit H_2O_2 in Eisessig. 0,4 g Monoxyd (III) wurden in 45 ccm Eisessig gelöst und mit 6 ccm einer, ein aktives O-Atom enthaltenden Eisessiglösung von 30%igem H_2O_2 unter Rühren bei Zimmertemp. langsam versetzt. Dann ließ man die Lösung 3 Stdn. stehen. Da nach dieser Zeit (bei noch vorhandenem Oxydationsmittel) die Aufarbeitung noch Ausgangsmaterial ergab, wurde 15 Min. auf 55° erwärmt. Die H_2O_2 -Reaktion mit KJ und HCl war nach dieser Zeit negativ. Dann wurde der Eisessig bei 55° im Vak. abgezogen. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Äther bei 108° schmelzende Nadeln, die mit Disulfidioxyd (IV) keine Depression ergaben.

Reaktion des Dibenzyldisulfidmonoxyds mit Cysteinhydrochlorid zu β -(α -Aminopropionsäure)-benzylidysulfid (V).

0,2623 g (0,0001 Mol) Monosulfoxyd (III) wurden in 20 ccm abs. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,1530 g (etwas weniger als 0,0001 Mol) Cysteinhydrochlorid in 15 ccm Alkohol langsam bei Zimmertemp. versetzt. Nach der Zugabe des Thiols konnte bereits nach 3 Min. mit Nitroprussidnatrium keine SH-Reaktion mehr festgestellt werden. Die Lösung wurde noch weitere 3 Stdn. sich selbst überlassen, sodann wurde bei 50° im Vak. eingeeengt. Die darauffolgende Behandlung mit abs. Äther ergab eine weiße Fällung, die nach Umlösen aus Äthanol-Äther einen Schmp. von 175 bis 180° zeigte. Die Mischprobe mit Cysteinhydrochlorid (172 bis 178°) ergab eine deutliche Depression auf 150° . — Die Substanz ist löslich in Alkali, Säure, Alkohol und etwas schwerer in Wasser. Die Probe auf SH-Gruppen verlief negativ; nach Versetzen mit Kaliumcyanid jedoch ergab sich starke Thioleaktion, was auf Vorliegen eines Disulfids deutet.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NS}_2\text{Cl}$ (279,8). Ber. S 22,91, Cl 12,67. Gef. S 22,17, Cl 12,66.

Alkalische Spaltung von V.

0,1 g des Disulfids (V) wurden in 15 ccm 1 n NaOH gelöst und unter Rückfluß 1 Std. am Wasserbad hydrolysiert. Es entsteht sofort eine Trübung und starker Benzaldehydgeruch tritt auf. Einem Teil des Ansatzes wurde etwas Alkohol und nach Ansäuern mit HCl eine alkohol. Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen (wobei H_2S abging) kristallisierte das Hydrazon, das nach Umkristallisieren aus Aceton bei 235° schmolz. Die Mischprobe mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Benzaldehyds ergab keine Depression. Eine zweite Probe wurde vom Benzaldehyd durch Ausäthern befreit, angesäuert und der H_2S durch Kochen vertrieben (Bleiacetatprobe). Die klar filtrierte saure Lösung wurde ammoniakalisch gemacht und ein Teil mit Silbernitratlösung versetzt, wobei kein Silbersulfid ausfiel (SH' abwesend). Ein zweiter, mit Natriumnitroprussidlösung versetzter Teil reagierte stark positiv (RSH-Nachweis).

Vergleich des Umsatzes des Dibenzyldisulfids und des Dimethylamino-methylphenyl-carbinolacetats (VII) mit aktivem Sauerstoff.

A. VII und Benzopersäure in Chloroform. Die experimentelle Anordnung war wie bei der präparativen Darstellung von III (siehe oben) beschrieben. 0,8255 g (0,005 Mol) VII wurden in 51,2 ccm Chloroform gelöst und mit 12,8 ccm Persäurelösung (1 O-Atom) unter Eiskühlung langsam versetzt.

Zeit	Verbrauch ccm 1/10 n Thiosulfat
0 Min.	7,82 ccm
30 „	2,00 „
75 „	1,20 „
120 „	0,50 „
150 „	— „

Zum völligen Verbrauch eines O-Atoms wird etwa die doppelte Zeit als beim Dibenzyldisulfid benötigt. Aus graphischer Darstellung geht hervor, daß die Geschwindigkeiten der Addition von Sauerstoff an das Stickstoff- bzw. Schwefelatom zu Beginn der Reaktion nur wenig differieren.

Oxydation von Bis-(dimethylamino-methyl-benzyl-disulfid) (VI) mit Benzopersäure in Chloroform.

0,01 Mol der Disulfidbase (VI) wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit einer 0,01 Atom aktiven Sauerstoff enthaltenden Persäurelösung in Chloroform bei 0° unter Rühren versetzt. Nach 10 Min. wurde durch eine Probe festgestellt, daß der Sauerstoff zur Gänze aufgenommen war.

a) Ein Teil der Chloroformlösung wurde zur Entfernung der Benzoesäure mit Natriumbikarbonat geschüttelt und darauf das Chloroform schonend verdampft. Es hinterblieb ein nicht kristallisierbares, säurelösliches, gelbes Öl.

b) Ein 2. Teil wurde, nachdem der Gehalt an Benzoesäure festgestellt worden war, mit soviel Benzoesäure versetzt, daß insgesamt die zur Bildung eines Dibenzoats der Base nötige Menge in Lösung war. Dann wurde schonend eingedampft. Der ölige, wasserlösliche Rückstand konnte ebenfalls nicht zur Kristallisation gebracht werden.

c) Ein 3. Teil der Lösung wurde mit der zur Bildung des neutralen Sulfats nötigen Menge verd. Schwefelsäure geschüttelt. Die schonend eingedampfte, wäßr. Lösung ergab einen glasigen, sehr hygroskopischen Rückstand, der nicht kristallisierte (amorph). In Wasser und Säure nur unter leichter Trübung löslich.

Die drei auf verschiedene Art isolierten, undefinierten Reaktionsprodukte ergaben in keinem Fall Jodabscheidung mit KJ und Schwefelsäure, wie von Monoxyden der Disulfidbrücke zu erwarten gewesen wäre. Weiters wurde festgestellt, daß die Verbindung (VI) insgesamt bis zu 6 O-Atome aufzunehmen vermag. Es konnten in keinem Fall kristallisierbare Verbindungen erhalten werden.