Oxidation von Sulfoxiden mit Hydroperoxiden

Von Dr. L. Kuhnen

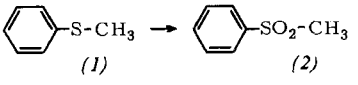
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Organische Hydroperoxide oxidieren Sulfide zu Sulfoxiden. Die Verwendung des Oxidationsmittels im Überschuß führt nicht zur Bildung der Sulfone [1].

Sulfide und Sulfoxide lassen sich aber durch molare Mengen organischer Hydroperoxide in Gegenwart von Vanadin-, Molybdän- oder Titanverbindungen mit fast quantitativen Ausbeuten zu Sulfonen oxidieren. Die Sulfide und Sulfoxide, gegebenenfalls in Benzol, Äthylacetat oder Äthanol gelöst, werden nach Zugabe des Katalysators langsam bei 50 bis 70 °C mit dem organischen Hydroperoxid versetzt. Die Umsetzung, die z.T. stark exotherm verläuft, ist beendet, sobald im Reaktionsgemisch jodometrisch nur noch Spuren Peroxid nachzuweisen sind. Die Sulfone werden durch Kristallisation oder Destillation isoliert.

So bildet sich bei der Oxidation von Thioanisol *(1)* in Benzol mit tert.-Butylhydroperoxid in Anwesenheit von MoO_2-Acetylacetonat Methylphenylsulfon *(2)* mit 98 % Ausbeute.



Aus Dimethylsulfoxid *(3)* entsteht durch Oxidation mit Cumolhydroperoxid in Gegenwart von Vanadinpentoxid Dimethylsulfon *(4)* mit 91 % Ausbeute.

$$\underset{(3)}{CH_3\text{-}SO\text{-}CH_3} \longrightarrow \underset{(4)}{CH_3\text{-}SO_2\text{-}CH_3}$$

Ungesättigte Sulfide wie n-Butyl-allylsulfid oder Diallylsulfid lassen sich selektiv zu den ungesättigten Sulfonen oxidieren.

Die Reaktionen verlaufen, im Gegensatz zu bekannten Oxidationsverfahren, ohne Anwesenheit oder Bildung von Wasser oder Carbonsäuren.

Eingegangen am 28. April 1966 [Z 225]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] *L. Bateman* u. *K. R. Hargrave*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A *224*, 389, 399 (1954); *K. R. Hargrave*, ibid. Ser. A *235*, 55 (1956).

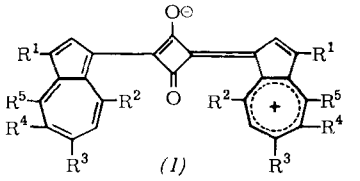
Kondensationsprodukte aus Quadratsäure und Azulen-Kohlenwasserstoffen

Von Dr. W. Ziegenbein und Dr. H.-E. Sprenger

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Umsetzung von Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion), z. B. in Butanol, mit Azulen oder dessen Homologen [1] sind überraschend glatt Kondensationsprodukte erhältlich, denen wir auf Grund der Elementaranalyse und spektroskopischer Daten [2] die polare Grenzformel *(1)* zuordnen, in Analogie zu Produkten, die von anderen Autoren aus Quadratsäure und Pyrrolen, Resorcin und Phloroglucin synthetisiert wurden [3].



(a): $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5=H$, Zers. > 240 °C
(b): $R^1=R^2=CH_3$; $R^4=(CH_3)_2CH$; $R^3=R^5=H$, Zers. > 245 °C
(c): $R^1=R^4=H$; $R^2=R^3=R^5=CH_3$, schmilzt nicht bis 350 °C

Die Verbindungen *(1a)–(1c)* fallen als metallisch-grün glänzende, schwerlösliche Kristalle an. Die Lösungen der Verbindungen in Dimethylformamid oder Benzonitril sind intensiv blau bis grün.

Darstellung von (1a)

Ein Gemisch von 1,92 g (0,015 Mol) Azulen, 0,86 g (0,007 Mol) Quadratsäure, 60 ml Butanol und 40 ml Benzol wird 5–7 Std. unter ständiger Entfernung des Reaktionswassers unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen des Gemisches auf $^1/_3$ des Volumens saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit Methanol und Petroläther. Nach dem Trocknen verbleiben 2,25 g (90 %), die durch Lösen in heißem Benzonitril und Ausfällen mit Äther gereinigt werden. λ_{max} = 680 mμ (ε = 110000), 460 (3450), 394 (7550), 366 (9500), 311 (17200), 284 (18500) (Chloroform).

Analog erhält man *(1b)* und *(1c)*, letzteres kann durch Lösen in warmer, konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Äthanol gereinigt werden.

(1b): λ_{max} = 770 mμ (ε = 132000), 440 (10400), 384 (7780), 316 (16400) (Chloroform);

(1c): λ_{max} = *720*, 465, 405, 380, 316, 262 mμ (Chloroform).

Eingegangen am 10. Februar 1966 [Z 165]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Wir danken Professor *K. Hafner*, Darmstadt, und Dr. *E. Klein* (Dragoco, Holzminden) für Azulenpräparate.

[2] Für die Aufnahme und Interpretation der UV- und IR-Spektren danken wir Frau Dr. *Th. Böhm-Gößl* und Herrn *G. Peitscher*.

[3] *A. Treibs* u. *K. Jacob*, Angew. Chem. *77*, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. *4*, 694 (1965).

Kondensationsprodukte aus Quadratsäure und tertiären aromatischen Aminen

Von Dr. H.-E. Sprenger und Dr. W. Ziegenbein

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit Phenolen (Resorcin, Phloroglucin) und reaktionsfähigen Pyrrolen bildet Quadratsäure (Dihydroxycyclobutendion) tieffarbige Kondensationsprodukte, denen eine p-chinoide Struktur bzw. eine Betain-Konstitution [1] zugeschrieben wird.

Wir fanden, daß auch tert. aromatische Amine als nucleophile Partner mit Quadratsäure glatt kondensieren, wobei sich intensiv blaue bis grüne, hochschmelzende Produkte bilden, denen wir auf Grund der Elementaranalyse und spektroskopischer Befunde [2] und in Analogie zu den Kondensations-