

40. O. Hinsberg: Über das Verhalten von Phenylsulfid gegen Hydroperoxyd.

(Eingegangen am 14. Januar 1910.)

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe¹⁾, werden organische Sulfide und Disulfide durch Hydroperoxyd in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur in die entsprechenden Sulfoxyde resp. Disulfoxyde übergeführt. Da die Methode bequem ist und gute Ausbeute liefert, ist sie seither verschiedentlich zu präparativen Zwecken benutzt worden, und es sind dabei, der eben angeführten Regel entsprechend, stets nur Sulfoxyde resp. Disulfoxyde, aber keine Sulfone erhalten worden²⁾.

Einige Versuche, welche ich neuerdings mit dem Phenylsulfid angestellt habe, haben nun ergeben, daß dies Sulfid beim Behandeln mit der berechneten Menge (1 Mol.-Gew.) Hydroperoxyd in Eisessiglösung allerdings nur Phenylsulfoxyd liefert; läßt man dagegen einen Überschuß (mehr wie 2 Mol.-Gew.) des Peroxyds bei Zimmertemperatur zur Einwirkung kommen, so erhält man Phenylsulfon. Man hat es also hier und sehr wahrscheinlich auch bei anderen, rein aromatischen Sulfiden in der Hand, je nach der Menge des zugesetzten Peroxyds, Sulfoxyde oder Sulfone zu erzeugen.

Auffallend ist, daß bei der Verwendung von Aceton als Lösungsmittel³⁾ das Hydroperoxyd — wenigstens bei Zimmertemperatur — kaum auf Phenylsulfid einwirkt. Erst beim einstündigen Erwärmen einer Acetonlösung von Wasserstoffsuperoxyd⁴⁾ und Phenylsulfid im geschlossenen Rohr bei 80—100° tritt eine Reaktion ein, welche aber auch bei Verwendung eines Überschusses von Peroxyd nur bis zum Phenylsulfoxyd führt.

Man wird zu dem Schlusse gedrängt, daß der energische Verlauf der Reaktion bei Gegenwart von Eisessig auf einer Mitwirkung desselben, wahrscheinlich in Form von Acetpersäure, $\text{CH}_3\text{CO.O.OH}$, beruht. Ist diese Vermutung richtig, so würde sich eine einfache Darstellungsweise der Acetpersäure durch Wechselwirkung von Eisessig und Hydroperoxyd ergeben.

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2836, 4294 [1908].

²⁾ Fries und Volk (diese Berichte **42**, 1174 [1909]) haben allerdings Dimethylthianthren durch Wasserstoffsuperoxyd und Eisessig in das Disulfon umgewandelt: die Reaktion verlief aber bei 100°.

³⁾ Von Gazdar und Smiles vorgeschlagen (Journ. Chem. Soc. **93**, 1833).

⁴⁾ Hier wie überall bei diesen Versuchen in 30-prozentiger wäßriger Lösung verwendet.

Phenylsulfoxyd.

Phenylsulfid wird mit der äquivalenten Menge Wasserstoffsulfoxyd (1 Mol.) versetzt und zu der Mischung soviel Eisessig gefügt, daß alles in Lösung geht. Nach Ablauf von 4 Tagen gießt man in Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und wäscht die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand erstarrt alsbald zu strahligen Krystallen von Phenylsulfoxyd. Dieselben zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren den in der Literatur angegebenen Schmp. 70—71°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Phenylsulfon.

Phenylsulfid wird in Eisessiglösung mit einem Überschuß von Hydroperoxyd (etwa $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) versetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser vermehrt; sie erwiesen sich als reines Phenylsulfon. Schmelzpunkt gef. 124°. Phenylsulfoxyd war in der Reaktionsflüssigkeit nicht nachweisbar.

Freiburg i/B., 10. Januar 1910.

41. E. Wedekind: Über natürliche Zirkonerde.

(Eingegangen am 11. Januar 1910.)

Die Zirkonerde (Zirkondioxyd), welche nicht nur zur Darstellung der verschiedenen Zirkonpräparate dient, sondern auch sonst praktische Verwendung findet, wurde bis vor kurzem fast ausschließlich aus dem Mineral Zirkon (Zirkonsilicat) gewonnen. Vor einer Reihe von Jahren wurde nun die freie Erde als natürliches Produkt in Brasilien (Poços de Caldas bei S. Paulo) aufgefunden und von Hussak¹⁾, Reitinger²⁾ u. a. in mineralogischer und auch in chemischer Richtung untersucht und Zirkonfavas genannt; diese Favase sind verschieden von dem monoklin krystallisierenden Mineral Baddeleyit (Brasilit), welches ebenfalls fast reines Zirkonoxyd darstellt, aber

¹⁾ E. Hussak, Jahrb. f. Mineral. u. Geol. **2**, 141 [1892]; Tschermaks Mineralog. u. Petrograph. Mitteil. **14**, 395 u. **18**, 334; E. Hussak und J. Reitinger, Ztschr. f. Krystallogr. **37**, 565; **38**, 550.

²⁾ J. Reitinger, Dissertation, München 1902.