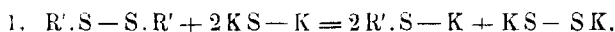


68 H. Lecher: Über eine Reduktion organischer Disulfide durch Alkalimercaptide.

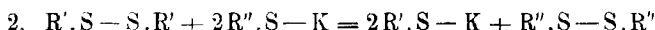
[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Februar 1920.)

R. Otto und A. Rössing¹⁾ haben gezeigt, daß organische Disulfide durch Alkalisulfid glatt zu Alkalimercaptiden reduziert werden, während dabei das Alkalisulfid zu Alkalidisulfid oxydiert wird:

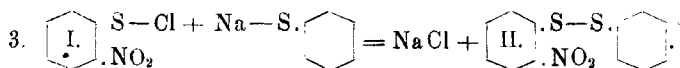


Eine analoge Reduktion organischer Disulfide durch Alkalimercaptide:

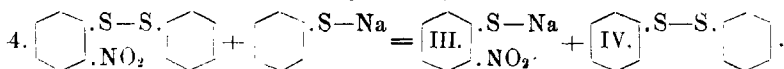


ließ sich für die Fälle voraussehen, in denen das verwendete Alkalimercaptid leichter oxydabel ist als das dem Disulfid entsprechende Mercaptid. Mit dieser Umsetzung machte ich kürzlich bei unerwünschter Gelegenheit Bekanntschaft.

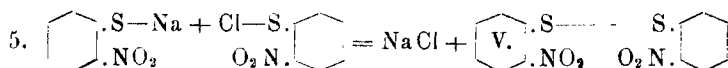
Ich wollte *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid²⁾ (I) und Thiophenolnatrium zu dem in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen gemischten Disulfid (II) umsetzen (Versuch a):



Dabei erhielt ich jedoch im wesentlichen ein Gemisch der beiden entsprechenden symmetrischen Disulfide (IV. und V.). Es entsteht bei dieser Reaktion offenbar in erster Phase — wie eben skizziert — das *o*-Nitro-diphenyldisulfid (II.). Dieses wird aber sogleich vom Natrium-phenylmercaptid reduziert, wobei Diphenyldisulfid (IV.) und Natrium-*o*-nitrophenylmercaptid (III.) entstehen:



Schließlich reagiert das *o*-Nitro-thiophenolnatrium mit dem *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid unter Bildung von *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid (V.):

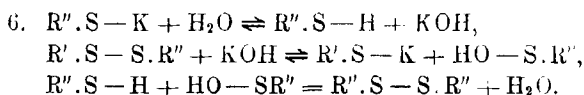


Durch einen besonderen Versuch (b) habe ich mich überzeugt, daß diese Deutung zutrifft, und daß sich *o*-Nitro-diphenyldisulfid und Thiophenolkalium wirklich im Sinne der Gleichung 4 umsetzen.

¹⁾ B. 19, 3129 [1886].

²⁾ Th. Zincke und F. Farr, A. 391, 57 [1912].

Da *o*-Nitro-diphenyldisulfid schon bei Zimmertemperatur mit alkoholischem Kali reagiert, war auch an die Möglichkeit eines Reaktionsverlaufes nach folgendem Schema zu denken:



Daher wurde bei dem Versuch b die Lösung von Kalium-phenylmercaptid durch Titration einer alkoholischen Thiophenol-Lösung mit $\frac{1}{10} \cdot n$. Kalilauge hergestellt; hierbei wurden die Bedingungen eingehalten, für welche P. Klason und T. Carlson¹⁾ festgestellt haben, daß eine Hydrolyse des Alkalimercaptids unter Bildung von freiem Alkali nicht stattfindet. Durch Versuch b wird daher ein Reaktionsverlauf nach Schema 6 ausgeschlossen.

Versuch a.

Eine Lösung von 1.24 g Natrium in 25 ccm wasserfreiem Alkohol wurde mit einer Lösung von 5.9 g Thio-phenol (Kahlbaum) in 125 ccm des gleichen Solvens gemischt. Diese Mischung, welche also Natrium-phenylmercaptid enthielt, wurde unter äußerer Eiskühlung in einem Stickstoffstrom gut gerührt; dazu tropfte eine Lösung von 10.2 g (wie berechnet) *o*-Nitro-phenyl-schwefelchlorid in 66 ccm trockenem Benzol. Es entstand alsbald eine Rotfärbung der Flüssigkeit, die anfangs an Intensität zu-, später wieder abnahm. Zum Schlusse wurden die Geräte mit 50 ccm Benzol nachgewaschen.

Das Reaktionsprodukt bestand aus einer roten Lösung, einem gelben (*o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid) und einem farblosen (NaCl) Niederschlag.

Das Ungelöste wurde abgesaugt, mit Benzol und Sprit gewaschen; Wasser extrahierte 2.9 g (statt 3.15 g) NaCl und ließ dabei 5.4 g reines *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid zurück.

Die alkoholisch-benzolische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft, wobei sich außer *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid auch Spuren von Natrium-*o*-nitrophenylmercaptid ausschieden. Der Rückstand wurde zuerst mit Gasolin, dann mit Äther extrahiert. Er bestand alsdann aus nicht ganz reinem *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid (2.0 g). Der Äther-Extrakt enthielt 0.7 g eines Gemisches von Disulfiden, der Gasolin-Extrakt hinterließ beim Eindampfen 6.2 g noch unreines (gelb gefärbtes) Diphenyldisulfid, aus welchem durch Umkrystallisieren aus Alkohol 3.5 g reines Produkt herausgeholt wurden.

Die Disulfide wurden durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert:

Wären nur die beiden symmetrischen Disulfide entstanden, so hätten 5.85 g Diphenyldisulfid und 8.3 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid erhalten werden müssen, die sich leicht quantitativ trennen lassen. Faktisch wurden rein erhalten 3.5 g des ersteren und 5.4 g des letzteren neben unreinen Präparaten, die sehr wahrscheinlich *o*-Nitro-diphenyldisulfid enthielten.

¹⁾ B. 39, 741 [1906].

Versuch b.

Etwas über 1 g Thio-phenol (Kahlbaum) wurde in einer Glasstopfenflasche in 45 ccm 96-proz. Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde nun mit $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (Indicator: Phenol-phthalein) eben alkalisch gemacht¹⁾, wobei indes noch 16 ccm Alkohol zugesetzt werden mußten, um das Thio-phenol in Lösung zu halten. Dann wurde $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure bis zur völligen Entfärbung zugetropft, so daß die Lösung sicher kein Alkali enthielt; sie mußte nach dem Ergebnis der Titration so viel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SK}$ enthalten, als 90 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge entspricht, also $\frac{9}{1000}$ Mol.

Nun wurden etwas mehr als 2.3 g ($\frac{9}{1000}$ Mol. = 2.369 g) *o*-Nitrodiphenyldisulfid eingebracht. Beim Umschütteln färbte sich die Lösung sofort rötlich. Die fast ganz mit Flüssigkeit gefüllte Flasche wurde dann etwa 15 Stunden auf der Maschine geschüttelt.

Die blutrote Lösung wurde von dem Ungelösten direkt in verdünnte Salzsäure abgesaugt, das Ungelöste mit Wasser ausgewaschen.

Die verdünnte Salzsäure hatte hierbei im Filtrat eine voluminöse Fällung von *o*-Nitro-thiophenol erzeugt, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde: 0.8 g (während für einen quantitativen Verlauf der Reaktion 1.4 g berechnet werden). Schmp. 55—57°²⁾; verpufft beim Erhitzen im Reagierglas harmlos unter Aufflammen.

Der ungelöste Teil des Reaktionsproduktes (2.1 g) erwies sich als Gemisch von Disulfiden. Er wurde mit Äther digeriert, wobei 0.1 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid zurückblieben, welche vermutlich durch Autoxydation des entsprechenden Kaliummercaptids entstanden waren.

Der ätherische Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert; es krystallisierten 1.0 g reines Diphenyldisulfid, identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe.

Die alkoholische Mutterlauge vom Diphenyldisulfid wurde eingedampft. Der Rückstand wurde sodann bis zur Krystallisation mit Gasolin verrieben und schließlich aus Ligroin umkrystallisiert: nicht in Reaktion getretenes *o*-Nitro-diphenyldisulfid (Schmelzpunkt, Mischprobe).

¹⁾ P. Klason und T. Carlson, l. c.

²⁾ Fritz Mayer, B. 42, 3059 Anm. 2 [1909], gibt den Schmp. 56° an.