

schlossen. Zunächst wird das Silicium als SiO_2 abfiltriert und bestimmt; im Filtrat wird der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Fehlergrenze: $\pm 0.25\%$ Si und $\pm 0.2\%$ S.

Bestimmung der Aminosulfonsäurekomponente: Bei der Hydrolyse der Verbindungen I bis VII mit viel Wasser entsteht in quantitativer Ausbeute die entsprechende Aminosulfonsäure, die als relativ starke Säure direkt mit $n/10 \text{ NaOH}$ titriert wird. Fehlergrenze: $\pm 0.2\%$.

Bestimmung des jeweiligen Umsatzgrades: Von der Reaktionsmischung wird in gewissen Zeitabständen ca. 1 ccm herauspipettiert und der Niederschlag in kleinen Gläschen (unter Feuchtigkeitsausschluß) abzentrifugiert. Die Lösung wird abgegossen, der Niederschlag dreimal mit Petroläther (Sdp. 40–60°), zweimal mit absol. Äther nachgewaschen, i. Vak. kurz getrocknet und dann mit Wasser aufgekocht. Danach wird wieder abzentrifugiert, die Lösung in ein anderes Gläschen von gleicher Größe und Form gegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt. In dem Gläschen, in dem sich die klare wäßrige Lösung des noch nicht umgesetzten Silbersalzes befindet, wird nun mit HCl das Silber als Silberchlorid gefällt, kurz aufgekocht und ebenfalls abzentrifugiert. Durch einen Vergleich der Mengen an AgCl im ersten und zweiten Gläschen kann ungefähr der Prozentsatz des jeweiligen Umsatzes abgeschätzt werden.

JOSEF GIERER und BO ALFREDSSON

ÜBER DIE SPALTUNG VON *p*-HYDROXY- UND *p*-ALKOXYBENZYL-SULFIDEN UND -DISULFIDEN DURCH HALOGENWASSERSTOFFSÄUREN

Aus der Holzchemischen Abteilung des Schwedischen Holzforschungsinstituts, Stockholm
(Eingegangen am 9. März 1957)

Die Spaltung von *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -disulfiden durch Einwirkung von konz. Salzsäure oder einer Mischung aus Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Unterphosphoriger Säure wurde untersucht. Im Gegensatz zu den nicht substituierten Benzylsulfiden und Benzyldisulfiden werden die *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxyderivate durch Halogenwasserstoffsäuren glatt gespalten. Bei Verwendung der oben erwähnten Säuremischung liefern die entsprechenden Di-benzyl- und Benzylalkylverbindungen Schwefelwasserstoff bzw. Alkylmercapte in quantitativer Ausbeute. Die entsprechenden Benzylarylsulfide werden auf analoge Weise gespalten.

Bei der in den letzten 10 Jahren wiederholt untersuchten¹⁾ Spaltung von Thioäthern durch Halogenwasserstoffsäuren zeigte sich, daß diese — ganz allgemein — stabiler sind als ihre Sauerstoffanalogen^{2,3)}.

Dieser Unterschied in der Reaktivität zwischen Sauerstoff- und Thioäthern ist bei den einfachen Benzylverbindungen besonders ausgeprägt. So fanden D. P. HARNISH

¹⁾ Kurze Zusammenfassung der neueren Arbeiten siehe R. L. BURWELL jr., Chem. Reviews **54**, 677 [1954].

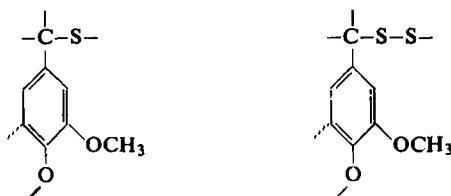
²⁾ G. K. HUGHES und E. O. P. THOMPSON, J. Proc. Roy. Soc. Wales **83**, 269 [1950].

³⁾ D. S. TARBELL und D. P. HARNISH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1862 [1952].

und D. S. TARBELL⁴⁾, daß Benzyl-phenyl-äther von wäßriger Bromwasserstoffsäure glatt in Benzylbromid und Phenol gespalten wird, während Benzyl-phenyl-sulfid unter den gleichen Bedingungen stabil ist. Die entsprechenden Benzyl-alkyl- und Dibenzylverbindungen verhalten sich analog (vgl. S. 1244).

Beim Übergang von diesen, im Kern nicht substituierten Benzylverbindungen zu den *p*- (und *o*-)Hydroxy- oder Alkoxyderivaten beobachtet man in der Reihe der Sauerstoffäther eine starke Steigerung des Reaktionsvermögens gegenüber Halogenwasserstoffsäuren. Die schon seit langem⁵⁾ bekannte, besonders leichte Spaltbarkeit der Hydroxybenzyläther wurde von ADLER, v. EULER und Mitarbb. zum Nachweis⁶⁾ und von ZINKE und Mitarbb. zur Bestimmung⁷⁾ der Benzylätherbrücken in Phenolharzen benutzt.

Über das Verhalten der *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfide unter analogen Bedingungen ist hingegen bisher nichts bekannt. Die Frage der Spaltbarkeit dieser Verbindungen schien uns im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Bindungsstellen des Schwefels in Thioligninen⁸⁾ von Interesse, da Modellversuche^{9,10,8)} zeigten, daß während einer Sulfatkochung u. a. mit der Ausbildung folgender Struktur-elemente im Lignin zu rechnen ist:



und da eine selektive Spaltung derartiger Sulfide und Disulfide einen bequemen Weg zur Bestimmung des in Benzylstellung gebundenen Schwefelanteiles eröffnen würde.

In der vorliegenden Arbeit wird daher das Verhalten von *p*-Hydroxy- und von *p*-Alkoxybenzylsulfiden und -disulfiden gegenüber Halogenwasserstoffsäuren näher untersucht.

Die verwendeten Sulfide und Disulfide, welche zum Teil noch nicht beschrieben waren, wurden nach bekannten Methoden dargestellt. Einige Sulfide wurden zur Charakterisierung in die entsprechenden Sulfoxide übergeführt. Als spaltendes Agens

4) J. Amer. chem. Soc. **70**, 4123 [1948].

5) K. v. AUWERS und H. ERCKLENTZ, Liebigs Ann. Chem. **302**, 107 [1898]; K. v. AUWERS und O. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 114 [1902]; TH. ZINCKE und O. HAHN, Liebigs Ann. Chem. **329**, 1 [1903].

6) E. ADLER, H. v. EULER und H. G. HASSELOQUIST, Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. B **14**, Nr. 24, 8 [1941]; H. v. EULER, E. ADLER und B. BERGSTRÖM, ebenda **14**, Nr. 25, 6 [1941].

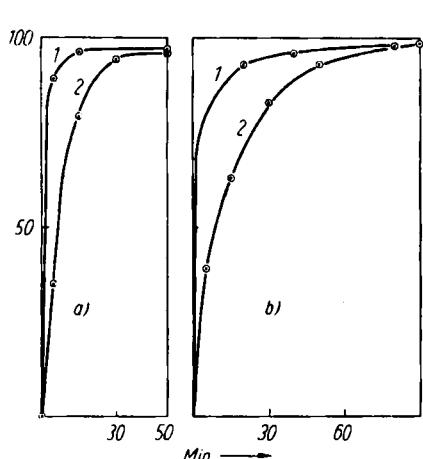
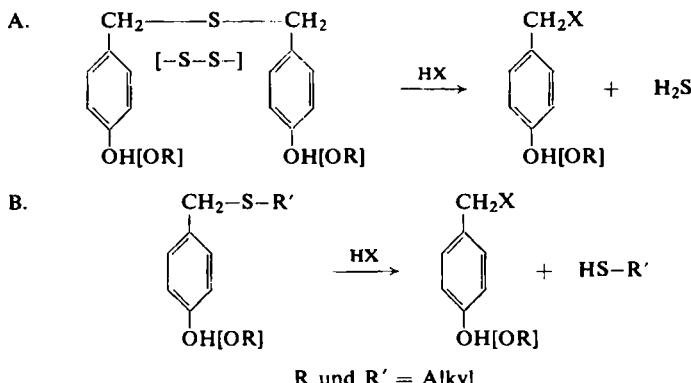
7) A. ZINKE und E. ZIEGLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **77**, 264 [1944]; A. ZINKE, M. TOMIO und K. LERCHER, ebenda **75**, 151 [1942]; E. SCHAUENSTEIN und S. BONTEMPO, ebenda **76**, 75 [1943]; A. ZINKE und E. ZIEGLER, Mh. Chem. **78**, 317 [1948]; E. ZIEGLER und I. HOUTSCHIK, ebenda **78**, 325 [1948].

8) J. GIERER und B. ALFREDSSON, unveröffentlicht.

9) T. ENKVIST und M. MOILANEN, Svensk Papperstidn. **52**, 183 [1952]; E. HÄGGLUND, „The Chemistry of Wood“, Academic Press, New York, S. 487, [1951].

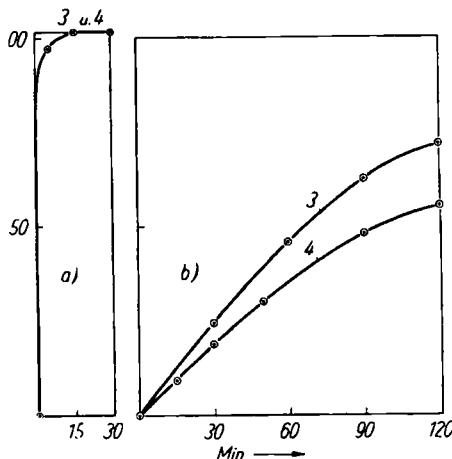
10) H. MIKAWA, Bull. chem. Soc. [Japan] **27**, Nr. 1, 50 [1954].

diente sowohl konz. Salzsäure als auch ein „Säuregemisch“, bestehend aus konz. Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Unterphosphoriger Säure^{*)}. Wenn erforderlich, wurde Phenol als Lösungsvermittler zugesetzt. Der zeitliche Verlauf der Spaltungen wurde durch jodometrische Titration des mit Stickstoff übergetriebenen Schwefelwasserstoffs (bei Dibenzylsulfiden und Dibenzylidisulfiden A.) bzw. des entsprechenden Mercaptans (bei Benzylalkylsulfiden B.) verfolgt.



Abbild. 1. Spaltung von Divanillylsulfid (1) und von Diveratrylsulfid (2)

a) durch „Säuremischung“, b) durch konz. Salzsäure



Abbild. 2. Spaltung von Divanillyldisulfid (3) und von Diveratryldisulfid (4)

^{*)} Diese sogenannte „Reduktionsmischung“ wurde von LUKE¹¹⁾, ROTH¹²⁾, JOHNSON und NISHITA¹³⁾ sowie von BETHGE¹⁴⁾ zur Reduktion von nach oxydativem Aufschluß gebildeten Sulfaten zu Sulfiden empfohlen.

11) C. L. LUKE, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **15**, 602 [1943].

12) H. ROTH, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36**–**37**, 379 [1951].

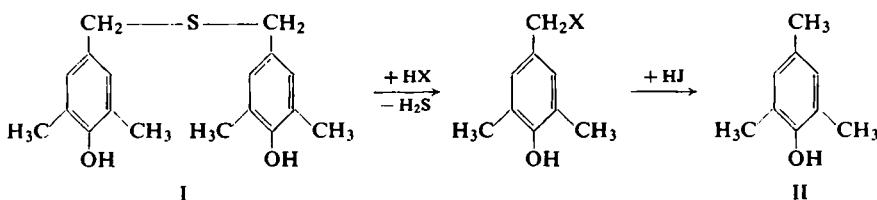
13) C. M. JOHNSON und H. NISHITA, Analytic. Chem. **24**, 736 [1952].

14) P. O. BETHGE, Analytic. Chem. **28**, 119 [1956].

Abbild. 1 zeigt den Verlauf der Spaltung von Divanillylsulfid und von Diveratrylsulfid, und zwar a) durch das obengenannte Säuregemisch und b) durch konz. Salzsäure. Ein Vergleich der Kurven ergibt, daß Divanillylsulfid sowohl von der Säuremischung als auch von der konz. Salzsäure rascher als die Diveratrylverbindung gespalten wird, und daß die Spaltungen beider Substanzen durch die Säuremischung etwas rascher verlaufen als die Spaltungen durch konz. Salzsäure. Abbild. 2 enthält die Kurven der beiden entsprechenden Disulfide. Diese werden von der Säuremischung mit der gleichen Geschwindigkeit zerlegt. Konz. Salzsäure hingegen spaltet das Divanillyl-disulfid etwas rascher als die Diveratrylverbindung, beide jedoch wesentlich langsamer als die Säuremischung.

Der eingangs erwähnte Unterschied in der Spaltbarkeit der Sauerstoff- und der Thioäther kommt auch bei den *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylverbindungen zum Ausdruck, wenn anstatt wäßriger Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren solche in unpolaren Lösungsmitteln zur Spaltung verwendet werden. So wird Diveratryläther von einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol glatt in Veratrylchlorid übergeführt, während Diveratrylsulfid bei gleicher Behandlung stabil ist und unverändert in fast quantitativer Ausbeute zurückgewonnen werden kann (s. exp. Teil).

Die durch Einwirkung der Säuremischung bewirkte Spaltungsreaktion wurde am Beispiel des 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-dibenzylsulfides (I) näher untersucht. Infolge der Substitution in sämtlichen 4 Orthostellungen (in Bezug auf die beiden phenolischen Hydroxyle) waren die meisten Möglichkeiten zu sekundären Kondensationsreaktionen ausgeschlossen, und es gelang, nach Abspaltung des Schwefelwasserstoffs Mesitol (II) zu isolieren. Die Sulfidspaltung war demnach von einer teilweisen Reduktion der Benzylgruppen begleitet.



Der Umstand, daß alle 4 Substanztypen durch die Säuremischung schon innerhalb weniger Minuten praktisch vollständig gespalten werden (Abbild. 1 und 2), erlaubt eine einfache und rasche analytische Bestimmung derartiger Benzylsulfide und Benzyldisulfide.

Wie Tab. 1 zeigt, liefert diese Spaltungsmethode bei allen untersuchten Vertretern dieser Subanzklassen befriedigende Werte. (Die erzielte Genauigkeit kann vermutlich durch geeignetes Variieren der Spaltungsbedingungen noch erhöht werden.)

Um zu untersuchen, ob bzw. wieweit die leichte Spaltbarkeit für die in Tab. 1 angeführten Verbindungstypen spezifisch ist, wurden auch eine Reihe anderer Sulfide und Disulfide der gleichen Säurebehandlung unterworfen. Das Ergebnis für einige wichtige Vertreter zeigen die Tabellen 2 und 3.

Einfache gesättigte aliphatische Sulfide, Disulfide und Sulphydryle werden also unter den gewählten Bedingungen (s. exp. Teil) nicht gespalten. Auch das in den Benzol-

kernen unsubstituierte Dibenzylsulfid und Dibenzyldisulfid ist nur mit geringer Geschwindigkeit spaltbar. Dies zeigt, daß *p*-ständige Hydroxyl- oder Alkoxygruppen eine Voraussetzung für die glatte Spaltbarkeit der Benzylsulfide und -disulfide darstellen. Durch den elektromeren Effekt dieser Gruppen wird demnach die Disso-

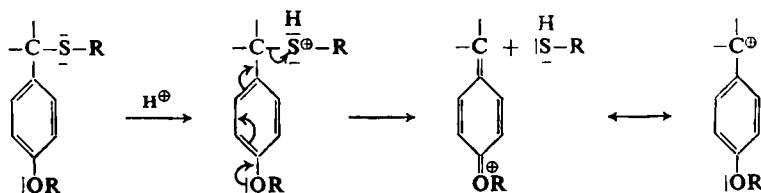
Tab. 1. Gegenüberstellung der mit Hilfe der Spaltungsmethode mit Säuremischung gefundenen und der nach oxydativem Aufschluß¹⁴⁾ ermittelten Schwefelwerte für einige *p*-Hydroxy- und *p*-Alkoxybenzylsulfide und -disulfide

Substanz	Spaltung durch die Säuremischung	% Schwefel übliches Aufschlußverfahren ¹⁴⁾	Ber.
Divanillylsulfid	10.30	10.35	10.40
Diveratrylsulfid	9.18	9.48	9.57
Divanillyldisulfid	19.20	18.92	18.95
Diveratryldisulfid	17.70	17.54	17.48
3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-dibenzylsulfid	10.83	10.92	10.60
Vanillyl-äthyl-sulfid	16.27	16.06	16.17
Veratryl-äthyl-sulfid	15.16	15.05	15.10

Tab. 2. Spaltungsversuche mit anderen Sulfiden und Disulfiden

Substanz	Spaltung durch die Säuremischung	% Schwefel	Ber.
Dibutylsulfid	0.00	21.91	
Dibutyldisulfid	0.00	35.95	
Cystein	0.00	26.46	
Cystin	0.00	26.68	
Methionin	0.00	21.48	
Dibenzylsulfid	0.05	14.95	
Dibenzyldisulfid	2.48	26.02	
Diallylsulfid	15.08	28.07	
Diallyldisulfid	33.89	43.82	
Cinnamyl-äthyl-sulfid	3.74	17.98	
Dicinnamylsulfid, HgCl ₂	0.13	5.96	

ziation des nach Protonanlagerung gebildeten Oniumsalzes in ein Carbeniumion und in das entsprechende Thiol sehr erleichtert:



Die zu den Benzylsulfiden vinylenhomologen Cinnamylsulfide verhalten sich offenbar analog. Während die im Kern nicht substituierten Verbindungen nur sehr langsam gespalten

werden (s. Tab. 2), dürften nach vorläufigen Versuchen *p*-Hydroxycinnamylsulfide rasch und vollständig reagieren.

Der markante Unterschied in der Stabilität der Benzylkohlenstoff-Schwefelbindung zwischen nicht substituierten Benzylsulfiden und *p*-Hydroxy- bzw. *p*-Alkoxybenzylsulfiden zeigt sich auch deutlich im verschiedenen Verhalten der entsprechenden Arylverbindungen. Während Benzyl-phenyl-sulfid — wie bereits erwähnt — von Halogenwasserstoffsäuren nicht angegriffen wird⁴⁾, spaltet z. B. Vanillyl-phenyl-sulfid bei einer derartigen Behandlung Thiophenol ab, das mit Wasserdampf übergetrieben und nach Oxydation mit Jodlösung als Diphenyl-disulfid isoliert und identifiziert werden kann (s. exp. Teil).

Die Spezifität der Spaltungsreaktion auf die α -(=Benzyl-) Stellung ergibt sich sehr deutlich aus einem Vergleich des Verhaltens der 5 Thioglykolsäurederivate III—VII (s. Tab. 3) bei Behandlung mit konz. Salzsäure.

Tab. 3. Versuche zur Spaltung von Thioglykolsäurederivaten mit konz. Salzsäure

Substanz	R'	R''	R'''	R''''	Spaltungsgrad in %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{R}' \\ \\ \text{CHR}'' \\ \\ \text{CHR}''' \end{array}$	III	H	H	$-\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	H 94
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OR}'''' \end{array}$	IV	H	H	$-\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	OCH ₃ 94
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OR}'''' \end{array}$	V	H	$-\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	H	H 6
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OR}'''' \end{array}$	VI	H	$-\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	H	OCH ₃ 0
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OR}'''' \end{array}$	VII	$-\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	H	H	H 0

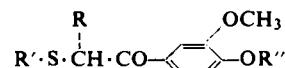
Die beiden am α -ständigen Kohlenstoffatom durch den Thioglykolsäurerest substituierten Verbindungen III und IV werden hierbei zu 94 % gespalten, während die entsprechenden β - und γ -Substitutionsprodukte V, VI und VII unter den gewählten Bedingungen vollkommen stabil sind¹⁵⁾. Die aus den α -Substitutionsprodukten abgespaltene Thioglykolsäure wurde direkt im Reaktionsansatz jodometrisch bestimmt und die hierbei sich bildende Dithiodiglykolsäure in einem Fall (III) isoliert und durch Schmelzpunkt identifiziert.

Von den anderen bisher untersuchten Sulfiden war nur der in Tab. 4 angeführte Strukturtypus (3,4-Dimethoxy-phenacylsulfide bzw. 3-Methoxy-4-acetoxy-phenacylsulfide) durch Halogenwasserstoffsäuren spaltbar. Bei Reduktion der Carbonylgruppen mit Natriumborhydrid, z. B. in X und XI (s. Tab. 4), zu entsprechenden sekundären Alkoholgruppen wird die Spaltbarkeit auf ca. 14 % bzw. 42 % des ursprünglichen Wertes herabgesetzt.

¹⁵⁾ Die geringe Spaltung der Verbindung V dürfte auf eine Verunreinigung der Substanz durch die entsprechende α -Verbindung (III) zurückzuführen sein, die sich bei der Synthese von V als Nebenprodukt bildet. Bei der Darstellung des entsprechenden Methyläthers (VI) wird kein α -Substitutionsprodukt (IV) gebildet (B. O. LINDGREN und H. MIKAWA, Acta chem. scand. 8, 954 [1954]). Die Verbindung VI erwies sich erwartungsgemäß als vollkommen stabil.

Über die Anwendung dieser Spaltungsreaktion beim Versuch der Differenzierung des in Thioligninen gebundenen Schwefels werden wir in Kürze berichten.

Tab. 4. Spaltung von Verbindungen des Typs



Substanz	R	R'	R''	% S			
				Spaltung durch Säuremischung	Ber.		
VIII*)	H	C ₂ H ₅	CH ₃	8.24	7.63		
IX	H	C ₆ H ₅	CH ₃	7.78**)	11.12		
X	H		CO·CH ₂ —	CH ₃	8.22		
XI****)	CH ₃	H ₃ COC·O—	CO·CH—	CH ₃	COCH ₃	6.76	6.91

*) als Dinitro-phenylhydrazon. **) als Diphenyldisulfid isoliert. ****) Zusatz b. d. Korr.

Den Herren J. COLLIN und S. SÖDERBERG danken wir für wertvolle experimentelle Hilfe bei der Ausführung der Spaltungsreaktionen und bei der Darstellung der Sulfide und Disulfide. Für die freundliche Überlassung der in Tab. 3 angeführten Thioglykolsäurederivate sei den Herren Dr. B. O. LINDGREN, Stockholm, und Dr. H. MIKAWA, Tokyo, bestens gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Sulfide

Divanillylsulfid nach MIKAWA¹⁰⁾ durch Umsetzung von *Vanillylalkohol* mit einer Lösung von *Natriumsulfid* in Schwefelwasserstoffwasser. Schmp. 84.5—85.5°. Ausb. 70% d. Th.



Divanillylsulfid-diacetat durch Acetylierung des *Divanillylsulfids* mit *Acetanhydrid-Pyridin* (1:1). Kristalle aus Alkohol, Schmp. 116—117.5°. Ausb. 73% d. Th.



Divanillylsulfoxid-diacetat durch Oxydation des *Divanillylsulfid-diacetats* (100 mg) mit 0.4 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung in 4 ccm Eisessig bei Zimmertemperatur (2 Wochen). Kristalle aus Alkohol, Schmp. 188°. Ausb. 72% d. Th.



Diveratrylsulfid nach MIKAWA¹⁰⁾ durch Umsetzung von *Veratrylchlorid*¹⁶⁾ mit *Natriumsulfid* in Alkohol. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 92.5—93.5°. Ausb. 61% d. Th.



Vanillyl-äthyl-sulfid: 1.54 g *Vanillylalkohol* und 5 ccm *Äthylmercaptan* wurden in 90 ccm 1/15 m Natriumhydrogenphosphatlösung 26 Stdn. auf 105° erwärmt (rotierender Stahlautoklav). Die Ätherextraktion des Reaktionsgemisches ergab nach Trocknen und Verjagen des Äthers

16) K. FREUDENBERG, G. CARRARA und E. COHN, Liebigs Ann. Chem. 446, 87 [1926].

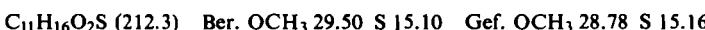
ein hellgelbes Öl, das unter 0.1 Torr bei einer Badtemperatur zwischen 100 und 130° vollkommen farblos überging. Ausb. 1.25 g (63% d.Th.).



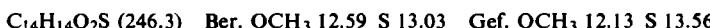
Vanillyl-äthyl-sulfid-acetat, HgCl₂-Verbindung: 392 mg Rohacetat (aus *Vanillyl-äthyl-sulfid* durch Acetylierung mit *Acetanhydrid-Pyridin*) wurden in 3 ccm Alkohol gelöst und mit 2 ccm einer 25-proz. alkoholischen Lösung von *Quecksilber(II)-chlorid* versetzt. Die entstandene Fällung (615 mg) wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 98–101°.



Veratryl-äthyl-sulfid: In 20 ccm absol. Alkohol wurden 0.12 g Natrium eingetragen und die Lösung mit 1 ccm *Äthylmercaptan* und hierauf mit einer Lösung von 0.93 g *Veratrylchlorid*¹⁶⁾ in 6 ccm Benzol versetzt. 24 Stdn. später gab man 100 ccm Wasser zu, extrahierte mit Benzol, trocknete und entfernte das Lösungsmittel. Es blieb ein Öl zurück, das unter 0.1 Torr bei einer Badtemperatur von 140° als farbloses Öl überging. Ausb. 64% d.Th.



Vanillyl-phenyl-sulfid: 0.78 g *Vanillylalkohol* und 0.55 g *Thiophenol* wurden in 60 ccm 1/15 m Natriumhydrogenphosphatlösung nach Sättigen mit Stickstoff 6 Stdn. in einer Druckflasche auf 100° gehalten. Nach Abkühlen wurden die entstandenen Kristalle abgetrennt und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 92–93°; Ausb. 0.47 g.



3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-dibenzylsulfid (I): Die Herstellung erfolgte analog der Gewinnung von Divanillylsulfid durch 8 stdg. Erhitzen von *3.5-Dimethyl-4-hydroxy-benzyl-alkohol* in einer Lösung von *Natriumsulfid* in Schwefelwasserstoffwasser auf 100° (Druckflasche). Die hierbei entstandenen Kristalle wurden aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 97–97.5°; Ausb. 63% d.Th.



3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-diacetoxy-dibenzylsulfid: Durch Acetylierung von *I* mit *Acetanhydrid-Pyridin* (1:1). 3-maliges Umkristallisieren aus Alkohol ergab lange Nadeln vom Schmp. 128.5–129°. Ausb. 94% d.Th.

3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-diacetoxy-dibenzylsulfoxid: Aus 164 mg obigen Diacetats durch Oxydation mit 0.7 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung in 6.5 ccm Eisessig. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden mit etwas Eisessig gewaschen und über Natriumhydroxyd i. Vak. getrocknet. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 235–237°. Ausb. 93% d.Th.



[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-äthyl-sulfid (VIII): Darstellung analog zur Darstellung von Veratryl-äthyl-sulfid: 0.21 g Natrium wurden in 4.5 ccm absol. Alkohol eingetragen und zunächst eine Lösung von 0.79 g *Äthylmercaptan* und hierauf eine solche von 2.60 g *ω-Brom-acetoveratron* in 30 ccm absol. Alkohol zugesetzt. Nach 5 Tagen wurde der Alkohol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Als Äther-Rückstand blieb ein Öl, das unter 0.1 Torr bei einer Badtemperatur von 170° destilliert wurde. Das Destillat zeigte einen zu niedrigen Schwefelgehalt, konnte jedoch in ein gut kristallisierendes 2.4-Dinitrophenylhydrazone vom Schmp. 186–187° übergeführt werden.



Bis-[3.4-dimethoxy-phenacyl]-sulfid (X): 2.6 g *ω-Brom-acetoveratron*, in 50 ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.5 g *Na₂S·9H₂O* in 70 ccm absol. Alkohol ver-

setzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden 6 Stdn. später abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 134.5--136°; Ausb. 81% d.Th.



Bis-[β-hydroxy-β-(3,4-dimethoxy-phenyl)-äthyl]-sulfid: 0.8 g X wurden in 40ccm Alkohol suspendiert und mit 0.26 g feinpulverisiertem Natriumborhydrid versetzt. Bereits nach 1½ Stdn. war die gesamte Substanz in Lösung gegangen. Nach 1-tätigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde der Alkohol i. Vak. abdestilliert, dem Rückstand 150ccm Wasser zugesetzt und das ausgefallene Öl in Äther aufgenommen. Nach Verjagen des Äthers blieben 0.47 g eines farblosen viscosen Öls zurück, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Fällung gab. Es wurde i. Vak. getrocknet.



[3,4-Dimethoxy-phenacyl]-phenyl-sulfid (IX): Die Darstellung erfolgte analog wie beim [3,4-Dimethoxy-phenacyl]-äthyl-sulfid (VIII) beschrieben. Anstatt Äthylmercaptan wurde die äquiv. Menge (1.10 g) Thiophenol zugesetzt. Schmp. 72--73°; Ausb. 97% d.Th.



2,4-Dinitrophenylhydrazon wie üblich dargestellt. Schmp. 186--187°.



β-Hydroxy-β-(3,4-dimethoxy-phenyl)-äthyl-phenyl-sulfid: 0.79 g *[3,4-Dimethoxy-phenacyl]-phenyl-sulfid* (IX) wurden in 30ccm Alkohol suspendiert und mit 0.22 g feinpulverisiertem Natriumborhydrid versetzt. Bereits nach 15 Min. war die gesamte Substanz in Lösung gegangen. Nach 20 Stdn. wurde der Alkohol i. Vak. abdestilliert. Bei Zusatz von 150ccm Wasser kristallisierten 0.69 g des Carbinols aus, das nach Umrütteln aus 3ccm Alkohol Nadeln vom Schmp. 80--81° bildete und keine Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab. Ausb. 87% d.Th.



Bis-[α-methyl-3-methoxy-4-acetoxy-phenacyl]-sulfid (XI):* Die Darstellung erfolgte analog zur Herstellung des Bis-[3,4-dimethoxy-phenacyl]-sulfids (X). Aus 0.9 g *α-Brom-propioguacon* und 0.5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ wurden 0.67 g viscoses Öl erhalten, das direkt mit *Acetanhydrid*-Pyridin acetyliert wurde. Farbloses Öl. Ausb. 77% d.Th.



Bis-[α-methyl-β-hydroxy-β-(3-methoxy-4-hydroxy-phenyl)-äthyl]-sulfid†:* Die Darstellung erfolgte durch Reduktion von 0.32 g XI mit 0.13 g Natriumborhydrid (vgl. Reduktion von X). Farbloses Pulver. Ausb. 66% d.Th.



Dicinnamylsulfid: 3.7 g *Cinnamylbromid*, in 50ccm absol. Alkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 2.6 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 70ccm absol. Alkohol versetzt. Nach 5 Tagen wurde auf kleines Volumen eingeengt, 100ccm dest. Wasser zugegeben und hierauf einige Male ausgeäthert. Nach Trocknen und Verjagen des Äthers wurde ein Öl (2.67g) erhalten, das bei Aufbewahrung im Kühlschrank allmählich durchkristallisierte. Die Substanz wurde über die *HgCl₂-Verbindung* (Nadeln vom Schmp. 112--113° (Zers.). Ber. S 5.96, gef. S 6.47) gereinigt und nach Destillation unter 0.1 Torr bei einer Badtemperatur zwischen 165 und 190° als farbloses Öl erhalten, das beim Reiben kristallisierte. Schmp. 33--34°.



*† Zusatz b. d. Korr. (eingegangen am 13. 6. 57).

Dicinnamylsulfoxid: 0.5 g *Dicinnamylsulfid* (Rohprodukt) gaben bei 1½ tägiger Oxydation mit 2ccm 30-proz. Wasserstoffperoxydlösung in 20ccm Eisessig bei Zimmertemperatur 0.3 g Sulfoxid. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 203°; Ausb. 57% d.Th.



Cinnamyl-äthyl-sulfid: 0.50 g Natrium wurden in 10ccm absol. Äthanol eingetragen und zur Lösung zunächst 2ccm *Äthylmercaptan* in 10ccm absol. Äthanol und hierauf 3.94 g *Cinnamylbromid* in 20ccm absol. Äthanol zugegeben. Nach 5 Tagen wurde der Alkohol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die im Äther gelöste Substanz (3.28 g) destillierte unter 0.1 Torr als farbloses Öl. Ausb. 82% d.Th.



HgCl₂-Verbindung: Schmp. 90.5—91.5°.

Cinnamyl-phenyl-sulfid: Darstellung analog wie beim Cinnamyl-äthyl-sulfid beschrieben. Anstatt Äthylmercaptan wurde die äquiv. Menge *Thiophenol* zugesetzt. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 76.5—77.5°.



Darstellung der Disulfide

Divanillyldisulfid nach W. MANCHOT und CHR. ZAHN¹⁷⁾. Schmp. 128—129°.



Divanillyldisulfid-diacetat durch Acetylierung des *Divanillyldisulfides* mit *Acetanhydrid*-Pyridin und Umkristallisieren aus Alkohol. Nadeln vom Schmp. 151—152°.



Diveratryldisulfid durch Methylierung von *Divanillyldisulfid* mit *Dimethylsulfat* und Alkali. Kristalle aus Alkohol, Schmp. 81—82°. Ausb. 94% d.Th.



Durchführung der Spaltungsreaktion

„Säuremischung“ nach LUKE¹¹⁾: 160ccm Jodwasserstoffsäure (*d* 1.70), 160ccm konz. Salzsäure und 45ccm 50-proz. Unterphosphorige Säure werden 1 Stde. unter Durchleiten von Stickstoff und Rückfluß erhitzt.

Etwa 20mg Substanz werden in ein 50-ccm-Kölbchen mit Schliff eingewogen, 7ccm der obigen Säuremischung bzw. 7ccm konz. Salzsäure und, wenn erforderlich, 8g Phenol zugesetzt und hierauf die Bestimmung mit Hilfe der von BETHGE¹⁴⁾ vorgeschlagenen „Apparatur zur Reduktion“ durchgeführt. Der durch Einwirkung der Säuremischung (bzw. der Salzsäure) in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff bzw. das bei dieser Behandlung abgespaltene Alkylmercaptan wird von einem sauerstofffreien Stickstoffstrom in eine Vorlage von 20ccm 3*n* NaOH übergetrieben. Nach 30 Min. (bei Zeitkurven in bestimmten Zeitabständen) wird die Absorptionslauge in einen vorevakuierten dickwandigen Erlenmeyerkolben abgelassen, der 15ccm 5*m* Phosphorsäure (342ccm Orthophosphorsäure, *d* 1.74, auf 1 l verdünnt) enthält. Nach Kühlung und Zusatz von 15ccm ca. 0.01 *n* Jod wird das nicht verbrauchte Jod mit 0.01 *n* Natriumthiosulfat gegen Stärke zurücktitriert. Phenylsulfide sowie die auf Seite 1245 erwähnten Thioglykolsäurederivate werden nach Zusatz von 40ccm konz. Salzsäure unter Durchleiten von Wasserstoff 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und das abgespaltene Thiophenol bzw. die in Freiheit gesetzte Thioglykolsäure direkt im Reaktionsansatz jodometrisch bestimmt.

¹⁷⁾ Liebigs Ann. Chem. 345, 320 [1906].

Isolierung der Spaltprodukte

a) *Äthylmercaptan als Hg-Äthylmercaptid aus Vanillyl-äthyl-sulfid und aus Veratryl-äthyl-sulfid:* 191 mg Vanillyl-äthyl-sulfid wurden mit 5ccm „Säuremischung“ und 8g Phenol im Wasserstoffstrom unter Rückfluß erhitzt und das abgespaltene Äthylmercaptan in einer Vorlage von 5-proz. Quecksilbercyanidlösung als Quecksilber-äthylmercaptid aufgefangen. Rohausbeute 169 mg. Umkristallisieren aus Alkohol ergab Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 72–73°.

203 mg Veratryl-äthyl-sulfid lieferten bei gleicher Behandlung 181 mg Äthylmercaptid (Rohausbeute), das nach Umkristallisieren aus Alkohol ebenfalls bei 72–73° schmolz.

b) *Thiophenol als Diphenyldisulfid aus Vanillyl-phenyl-sulfid:* 127 mg Vanillyl-phenyl-sulfid wurden mit 30ccm „Säuremischung“ versetzt und 30 Min. mit Wasserdampf destilliert. Aus der Vorlage (Wasser) wurde durch 4-maliges Ausschütteln mit Petroläther ein Öl isoliert, das in 5ccm 50-proz. Essigsäure suspendiert und mit 0.1 n Jod titriert wurde. Nach Filtration und Waschen der hierbei auftretenden Fällung wurde aus Alkohol umgelöst und das Diphenyldisulfid in Nadeln erhalten; Schmp. 58°.

c) *Thioglykolsäure als Dithiodiglykolsäure aus dem Natriumsalz der S-(3-Methoxy-4-hydroxy- α -äthyl-benzyl)-thioglykolsäure (III):* 0.57 g des Natriumsalzes wurden in 40ccm konz. Salzsäure unter Rückfluß und Durchleiten von Wasserstoff 1 Stde. erhitzt. Das hierbei gebildete Harz wurde abfiltriert und einige Male mit Wasser gewaschen. Filtrat und vereinigte Waschwässer wurden mit 0.1 n Jod gegen Stärke titriert und die Dithiodiglykolsäure nach Zusatz einiger Tropfen Thiosulfatlösung 5mal mit je 30ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels blieben 130 mg (70% d.Th.) bräunliche Kristalle zurück, die nach 2-maligem verlustreinem Umkristallisieren aus Benzol in Form schwach gelblicher Blättchen vom richtigen Schmp. 108–109° erhalten wurden.

d) *Mesitol aus 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-dibenzylsulfid (I):* 230 mg des Sulfides wurden mit 20ccm „Säuremischung“ 30 Min. im Stickstoffstrom erhitzt und der Gasstrom durch einen absteigenden Kühler in eine Wasservorlage geleitet. Aus Kühler und Vorlage konnten 53 mg (25.6% d.Th.) Nadeln isoliert werden, die nach Umkristallisieren aus 50-proz. Methanol bei 68–69° schmolzen (Lit.¹⁸⁾: Schmp. 68–69° und mit 2.6-Xylenol eine starke Schmp.-Depression ergaben. Im Reaktionskolben bildete sich ein rotbraunes klebriges Harz, das nicht näher untersucht wurde.

3.5-Dimethyl-4-hydroxy-benzylalkohol wird wie das oben erwähnte Sulfid I von der „Säuremischung“ teilweise in Mesitol übergeführt, das nach Umsetzung mit Monochloressigsäure als 2.4.6-Trimethyl-phenoxyessigsäure (Schmp. 139.5–141°) identifiziert wurde.

Spaltung des Diveratrylathers mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Benzol: In eine Lösung von 197 mg Diveratrylather in 10ccm absol. Benzol wurde 30 Min. lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Zusatz von etwas wasserfreiem Calciumchlorid wurde der überschüss. Chlorwasserstoff mit Stickstoff vertrieben, die Lösung filtriert und eingeengt. Es blieb ein Öl (212mg, entspr. 91% d.Th.) zurück, das allmählich kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Heptan Schmp. und Misch-Schmp. mit Veratrylchlorid¹⁶⁾ 48–49.5°.

451 mg Diveratrylsulfid, auf die gleiche Weise behandelt, gaben 411 mg (81% d.Th.) unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmp. 88–89° zurück. Auch durch Steigerung der Reaktionstemperatur auf 70–80° konnte keine nennenswerte Spaltung erzwungen werden.

Das 3.5.3'.5'-Tetramethyl-4.4'-dihydroxy-dibenzylsulfid (I) erwies sich unter den angegebenen Spaltungsbedingungen ebenfalls als stabil.

¹⁸⁾ O. JACOBSEN, Liebigs Ann. Chem. 195, 269 [1879].