

Temperatur langsam auf 180°. Nach Abkühlung wird das Gemisch in eine alkalische Lösung eingetragen, die feste Substanz zerrieben, abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol erhält man in fast quantitativer Ausbeute lange, farblose Nadeln, die sowohl nach Aussehen als nach Geruch dem Thioxanthen ähneln; nur ist der Geruch etwas süßlicher. Die Nadeln sublimieren leicht ohne Zersetzung. Schmp. 145°. Leicht löslich in Chloroform und etwas schwerer in Alkohol.

$C_{13}H_{10}Se$ (245.2) Ber. C 63.68 H 4.11 Gef. C 63.70 H 4.12

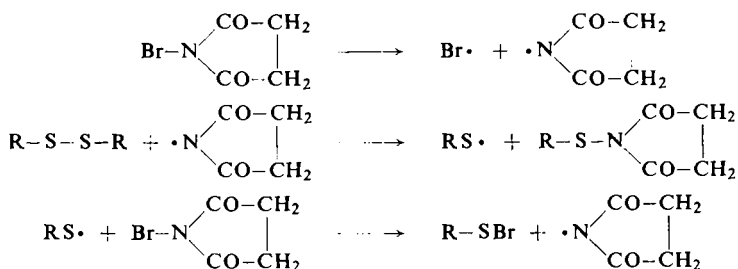
Das *Selenoxanthen* löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

WILHELM GROEBEL

Notiz über die Einwirkung von *N*-Brom-succinimid auf Disulfide

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 8. August 1959)

Wie vor kurzem gezeigt¹⁾, lassen sich Thioanise in einer interessanten Reaktion durch die Einwirkung von *N*-Brom-succinimid an der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung spalten, wobei *N*-Arylmercapto-succinimide entstehen. Man erhält diese Verbindungen, wie ich jetzt gefunden habe, auch durch die Umsetzung von *N*-Brom-succinimid mit aromatischen Disulfiden. Die Vermutung, daß die zur Bildung von *N*-Arylmercapto-succinimid führende Reaktion über radikalische Zwischenstufen verläuft, hat sich bestätigen lassen. Kocht man nämlich Diphenyl-disulfid mit einer äquimolekularen Menge *N*-Brom-succinimid in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von etwas Benzoylperoxyd, so löst sich das *N*-Brom-succinimid nach kurzer Zeit auf; nach dem Abkühlen kristallisiert *N*-Phenylmercapto-succinimid aus. Läßt man dagegen die Reaktionspartner ohne einen Zusatz von Benzoylperoxyd aufeinander einwirken, so erfolgt die vollständige Umsetzung erst nach längerem Kochen. Die Benzoylperoxyd-Katalyse erlaubt den Schluß auf einen Radikalmechanismus, der sich über die folgenden Zwischenstufen formulieren läßt:



Wie man aus der Reaktionsgleichung entnimmt, entsteht neben dem *N*-Phenylmercapto-succinimid noch Phenylschwefelbromid, dessen quantitative Überführung in das Disulfid durch Behandeln mit wäbrigem Kaliumjodid gelingt²⁾.

¹⁾ Chem. Ber. **92**, 2887 [1959].

²⁾ H. BÖHME und E. SCHNEIDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 483 [1943].

Wie Diphenyl-disulfid verhalten sich auch die in der Tabelle aufgeführten aromatischen Disulfide.

Es schien nun von Interesse festzustellen, ob die aliphatischen Disulfide mit *N*-Brom-succinimid wie die aliphatischen Thioäther bromiert¹⁾ oder aber an der Disulfid-Bindung gespalten werden. Beim Dibenzyl-disulfid beobachtet man ebenso wie beim Dibenzyl-thioäther eine Spaltung unter Bildung von *N*-Benzylmercapto-succinimid. Bei kurzketigen aliphatischen Disulfiden, wie Di-*n*-propyl- und Di-*n*-butyl-disulfid, löst sich zwar nach kurzer Zeit das *N*-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff auf, was wegen der Unlöslichkeit des bei einer Bromierung entstehenden Succinimides auf eine Spaltung hinweist; die offenbar flüssigen *N*-substituierten Succinimide konnte ich aber in diesen beiden Fällen nicht rein isolieren. Die erhaltenen Reaktionsprodukte zersetzen sich bei einem Destillationsversuch.

Dagegen gelingt es bei Verwendung eines langkettigen aliphatischen Disulfides, wie des Didodecyl-disulfides, ohne Schwierigkeiten, das *N*-Dodecylmercapto-succinimid herzustellen. Im Gegensatz zu den Thioäthern zeigen also aliphatische und aromatische Disulfide ein einheitliches Verhalten bei der durch Benzoylperoxyd katalysierten Umsetzung mit *N*-Brom-succinimid, die zu *N*-Alkylmercapto- und *N*-Arylmercapto-succinimiden führt.

Für die Unterstützung der Arbeit möchte ich Frau Prof. Dr.-Ing. MARIA LIPP sehr herzlich danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

0.025 Mol Disulfid werden in 25 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 0.1 g Benzoylperoxyd mit 0.025 Mol *N*-Brom-succinimid unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, bis sich das letztere aufgelöst hat. Nach dem Abkühlen saugt man die feste Substanz ab, wäscht mit wenig Lösungsmittel und kristallisiert aus Äthanol um.

Behandelt man die vom Sulphenylbromid rotbraune Lösung zunächst mit einer wäßr. Kaliumjodidlösung, dann mit Natriumthiosulfat, so erhält man aus der Tetrachlorkohlenstofflösung die entsprechenden Disulfide.

R	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{N} \\ \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array}$	
	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C
C ₆ H ₅ -	93.6	116	87.1	60
(<i>p</i>) Cl·C ₆ H ₄ -	86.2	142.5–143.5 ¹⁾	83.4	72
(<i>o</i>) CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	60.4	85.5–86 ¹⁾	60.0	34–35
(<i>p</i>) CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	61.6	113.5 ¹⁾	60.7	45–46
(<i>o</i>) CH ₃ O ₂ C·C ₆ H ₄ -	86.2	186–187 ¹⁾	84.2	132–133
(<i>p</i>) F·C ₆ H ₄ - ^{a)}	87.0	145–146	84.4	Sdp. ₁₃ 178
C ₆ H ₅ ·CH ₂ -	74.3	162	67.2	70–71
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ - ^{b)}	89.2	62.5	78.9	33.5–34.5

a) *N*-[*p*-Fluor-phenylmercapto]-succinimid

C ₁₀ H ₈ FNO ₂ S (225.2)	Ber. C 53.33 H 3.58 N 6.22 S 14.24
	Gef. C 52.94 H 3.59 N 6.28 S 14.14

b) *N*-Dodecylmercapto-succinimid

C ₁₆ H ₂₉ NO ₂ S (299.5)	Ber. C 64.16 H 9.76 N 4.85 S 10.60
	Gef. C 64.15 H 9.74 N 4.67 S 10.70