

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

THERMOLYSE VON DIARYLDISULFIDTRIOXIDEN

Kurt Schank^a; Frank Werner^a

^a Fachrichtung 14.1 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, West Germany

To cite this Article Schank, Kurt and Werner, Frank(1980) 'THERMOLYSE VON DIARYLDISULFIDTRIOXIDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 8: 3, 335 — 336

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648008078211

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648008078211>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

THERMOLYSE VON DIARYLDISULFIDTRIOXIDEN

KURT SCHANK und FRANK WERNER

Fachrichtung 14.1 Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken, West Germany.

(Received November 9, 1979)

Diaryldisulfidtrioxide, auch als ψ -Sulfinsäureanhydride bezeichnet, zersetzen sich beim Schmelzpunkt irreversibel unter Bildung von Disulfid, Thiolsulfonat und Sulfinsäureanhydrid. Die Stöchiometrie des Zerfalls wird ermittelt und ein Zerfallsmechanismus diskutiert.

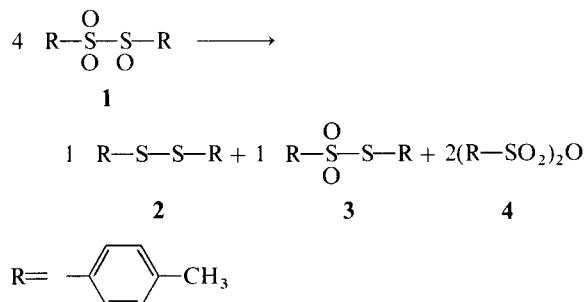
Diaryldisulfidtrioxides—otherwise designated as sulfinic acid anhydrides—decompose at their melting point yielding disulfide, thiolsulfonate, and sulfonic acid anhydride. The stoichiometry of the decomposition is determined, and a reaction mechanism is discussed.

Sulfinsäuren sind bekanntermaßen instabil und erleiden sehr leicht Redox-disproportionierung zu Thiolsulfonat und Sulfinsäure.¹ Eingeleitet wird ihr Zerfall durch primäre Wasserabspaltung und Bildung von Disulfidtrioxiden als ψ -Sulfinsäure-anhydriden, die in der aromatischen Reihe nach Kice² radikalisch zu den hochreaktiven Sulfenylsulfonaten isomerisieren. Diese reagieren dann mit Sulfinsäure unmittelbar zu den bekannten Zerfallsprodukten Thiolsulfonat und Sulfinsäure weiter.

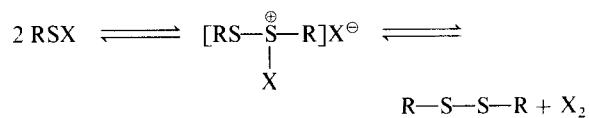
Unbekannt war bislang jedoch, zu welchen Folgeprodukten die instabilen Disulfidtrioxide *bei Abwesenheit eines geeigneten Reaktionspartners* unter Thermolysebedingungen zerfallen. Die Klärung dieser Frage war für den thermischen Zerfallsmechanismus der kürzlich erstmals hergestellten α -Ketosulfone³ von Bedeutung, in dessen Verlauf das intermediäre Auftreten von Disulfidtrioxid als Dismutationsprodukt angenommen wurde. Deshalb wurde reines Di(*p*)tolyldisulfidtrioxid (**1**) in Abwesenheit möglicher Reaktionspartner thermolysiert und die Stöchiometrie der Zersetzungprodukte sowohl gravimetrisch als auch ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

Für **1** wurde in der Literatur⁴ ein Schmelzpunkt von 87°C im Kuperblock angegeben. Eine Nachprüfung im Fus-O-mat zeigte über einen gekopierten Schreiber bei 83°C eine exotherme Umwandlung an, der sich unmittelbar der endotherme Schmelzvorgang anschloß. Die Substanzanalyse nach dem Schmelzprozeß zeigte ein völliges Verschwinden von **1** und die Bildung von Di(*p*)-tolyldisulfid (**2**), (*p*)-Toluolsulfonsäurethio(*p*)-tolylester (**3**)

und (*p*)-Toluolsulfonsäureanhydrid (**4**) im Verhältnis 1:1:2:

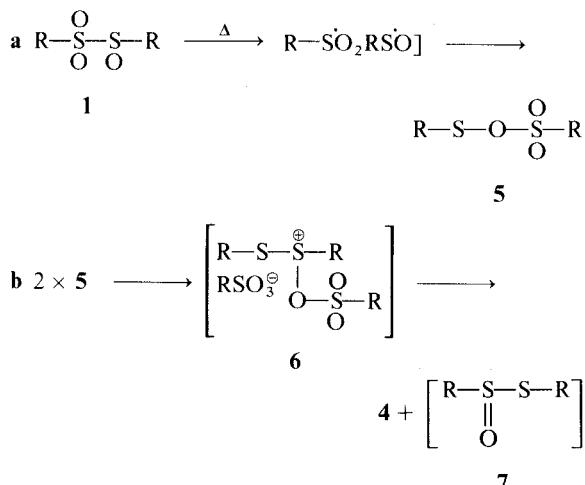


Für den Reaktionsablauf wird angenommen, daß in erster Stufe die bekannte radikalische Isomerisierung⁵ von **1** zu **5** abläuft (Reaktionsschritt **a**). Aufgrund der hohen Polarität der S—OSO₂-Bindung im Sulfenylsulfonat **5** sollte eine darauffolgende zweite Stufe ionischen Charakter haben (Reaktionsschritt **b**). Im direkten Zusammenhang hierzu wurde gefunden, daß hochreaktive Sulfenylhalogenide wie z.B. das (*p*)Nitrobenzolsulfenylchlorid über die Zwischenstufe eines Dimeren mit der Struktur eines Halogen-thiosulfoniumhalogenids im Gleichgewicht mit Disulfid und freiem Halogen stehen können:⁶



Über die Isolierung solcher Sulfoniumsalze bei geeigneter Anionkomplexierung wurde kürzlich⁷

berichtet. Die Anahme einer entsprechenden Dimerisierung bei den verwandten hochreaktiven Sulfenylsulfonaten **5** zum Sulfoniumsalz **6** ist naheliegend; bei der Thermolyse der Sulfenylcarboxylate nehmen Hogg und Mitarbeiter⁸ auch eine entsprechende Zwischenstufe an, die zu Carbonsäureanhydrid und Thiolsulfonat dismutieren soll. Als Produkte der Weiterreaktion von **6** entstehen im vorliegenden Falle demzufolge (*p*)-Toluolsulfonsäureanhydrid und (*p*)-Toluolsulfinsäurethio(*p*)tolylester **7**:



Die thermische Instabilität der Thiolsulfinate **7** und ihre radikalische Disproportionierung zu Disulfid **2** und Thiolsulfinate **3** sind bekannt.⁹ Somit findet die Bildung aller nachgewiesenen Thermolyseprodukte ebenso wie die aufgefundene Stöchiometrie der Zerfallsprodukte eine zwanglose Erklärung.

Wir danken Herrn Professor Dr. J. L. Kice für wertvolle Hinweise sowie der Bayer AG. für Unterstützung mit Chemikalien.

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit dem Fus-O-mat Typ 1 der Firma W. C. Heraeus GmbH Hanau über einen gekoppelten Servogor-S-Schreiber gemessen. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit dem Varian A 60. Alle Reaktionsprodukte wurden durch Spektrenvergleich mit unabhängig hergestellten Referenzsubstanzenproben und ihre charakteristischen Eigenschaften identifiziert. SC-Trennungen wurden an Kieselgel von Macherey und Nagel 0.005–0.2 mm, 70–270 mesh ASTM mit Chloroform als Fließmittel vorgenommen, Säulenlänge 100 cm, -querschnitt 3 cm.

a) 1.50 g (5.1 mmol) Di(*p*)tolylsulfidtrioxid (1)¹⁰ wurden vorsichtig bis zur Schmelze erhitzt und nach Abkühlen an

Kieselgel chromatographiert. Es wurden 300 mg (ber. 314.1 mg) Di(*p*)tolylsulfid (**2**) und 340 mg (ber. 355 mg) des entsprechenden Thiolsulfonats **3** isoliert. Infolge der hohen Hydrolyseneigung des (*p*)-Toluolsulfonsäureanhydrids (**4**) wurde auf eine gravimetrische Bestimmung verzichtet. Zur Bestimmung von **4** wurde 1.00 g (3.34 mmol) **1** wie zuvor bei max. 100°C geschmolzen, danach in 50 ml Aceton gelöst, 10 ml Wasser zugegeben und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die dabei gebildete (*p*)-Toluolsulfinsäure wurde mit 34.4 ml (ber. 33.97 ml) 0.1 N Natronlauge gegen Tashiro bis zum Äquivalenzpunkt titriert.

b) 1.00 g (3.34 mmol) **1** wurde wie zuvor erhitzt und danach 12 h in 30 ml absol. Methanol gerührt. Die Lösung wurde in überschüssige etherische Diazomethanlösung gegeben, die leichtflüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt und der Rückstand in CDCl_3 gelöst. Aus den bei der Protonenresonanzmessung gefundenen Integrationsverhältnissen der charakteristischen Signale von **2**, **3** und dem aus **4** gebildeten (*p*)-Toluolsulfonsäuremethylester ergab sich ebenfalls die unter a) gefundene Stöchiometrie:

Bezugssignale (δ [ppm], TMS)

Ar—H : SO_2OCH_3 (7.28–7.92) : 3.75
Ar—H : Ar—CH₃ (7.28–7.92) : (2.32–2.46)
Ar—CH₃ : SO_2OCH_3 (2.32–2.46) : 3.75

Integrationsverhältnisse

ber. 32 : 12 = 2.66 gef. 2.66
ber. 32 : 24 = 1.33 gef. 1.33
ber. 24 : 12 = 2.00 gef. 2

LITERATURVERZEICHNIS

1. M. Quaedvlieg in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. 9, S. 298, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955; F. Muth, *ibid.* S. 331.
2. J. L. Kice und N. E. Pawlowski, *J. Org. Chem.*, **28**, 1162 (1963); *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4898 (1964).
3. K. Schank und F. Werner, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 2567; *Liebigs Ann. Chem.*, 1979, 1977.
4. E. Knoevenagel und L. Polack, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **41**, 3323 (1908); H. Bredereck, A. Wagner, H. Beck und R. J. Klein, *Chem. Ber.*, **93**, 2736 (1960).
5. J. L. Kice in *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry* (Herausgeber A. Senning), Bd. 1, S. 153 ff. Marcel Dekker Inc., New York 1971.
6. K. Schank, R. Dörr, unveröffentlichte Beobachtung bei der Herstellung von 4-Nitrophenylsulfenylchlorid: Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Di(4-nitrophenyl)disulfid in absol. Methylenchlorid tritt allmähliche Lösung ein. Beim Versuch, den Chlorüberschuss mittels trockenem Stickstoff zu entfernen, wird offenbar das Reaktionsgleichgewicht durch Chlorentzug gestört und zurückgebildetes Disulfid fällt allmählich wieder aus.
7. G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena und F. Rivetti, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1975**, 361.
8. P. A. Bell, D. R. Hogg und A. Robertson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1978**, 1246.
9. D. Barnard, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4675.
10. Herstellung nach: K. Schank, *Liebigs Ann. Chem.*, **702**, 75 (1967) auf S.85.