

# Synthese einiger einfacher Sulfoxyde und Sulfone

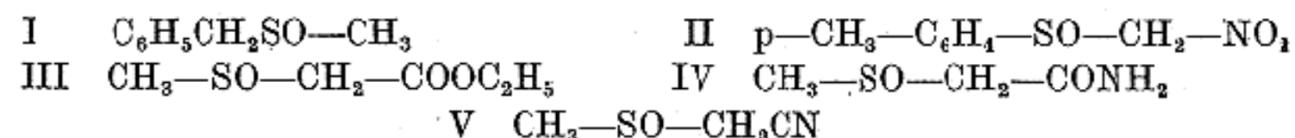
Von Siegfried Hünig und Otto Boes\*)

Ann. Chem. **579**, 23-27 (1953)

Für unsere Untersuchungen über die Reaktivität von Methylverbindungen<sup>1)</sup> benötigten wir einige einfache Sulfoxyde und Sulfone, die merkwürdigerweise bisher noch nicht beschrieben sind, so daß wir im folgenden ihre Synthese mitteilen.

## A) Sulfoxyde

Durch Behandeln der Thioäther mit 30-proc. Wasserstoffperoxyd in Aceton<sup>2)</sup> lassen sich (im Gegensatz zu Eisessig als Lösungsmittel) die Sulfoxyde I bis V ohne beigemengtes Sulfon gewinnen. Mit Ausnahme des Benzyl-methylsulfoxyds I zersetzen sich diese Sulfoxyde allmählich unter Mercaptanbildung, ein Vorgang, den Pummerer<sup>3)</sup> am Beispiel der Phenyl-sulfoxyessigsäure eingehend studiert hat.



Die Sulfoxyde I und II lassen sich glatt zu den entsprechenden Sulfonen oxydieren, wodurch ihre Konstitution gesichert ist.

## B) Sulfone

Aus Sulfinaten und organischen Halogeniden oder durch Oxydation der Thioäther oder Sulfoxyde in mindestens 50-proc. Essigsäure erhält man glatt die Sulfone VI bis IX.



Um Explosionen bei der Aufarbeitung der Oxydationsmischungen zu vermeiden, muß man zuvor auf Abwesenheit von überschüssigem Wasserstoffperoxyd prüfen, am besten mit der Chromperoxyd-Reaktion. Das Methylsulfon-nitromethan (VI) ließ sich nicht aus methylsulfin-saurem Natrium und Bromnitromethan gewinnen, was infolge des stark positivierten Broms in Bromnitromethan nicht überrascht. Damit werden die Angaben von Gibson<sup>4)</sup> hinfällig,

\*) Dissertation Marburg 1952.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **579**, 28 (1953).

<sup>2)</sup> M. Gazdar und S. Smiles, J. Chem. Soc. **93**, 1883 (1908).

<sup>3)</sup> R. Pummerer, Chem. Ber. **42**, 2282 (1909); Chem. Ber. **43**, 1401 (1910).

<sup>4)</sup> J. chem. Soc. **1938**, 986.



abgeschiedene Niederschlag (13,2 g) wird in 100 ccm Wasser gelöst. Nach Ausäthern säuert man an, wobei sich die Verbindung als rotbraunes Öl abscheidet, das in Äther aufgenommen wird. Der Äther wird unterhalb 40° eingedampft und der Rückstand (3,6 g = 18% d. Th.) unmittelbar weiterverarbeitet.

c) *Methylsulfon-nitromethan*. 3 g rohes Methylsulfid-nitromethan in 15 ccm Eisessig werden unter Kühlung mit 6 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Nach 5 Tagen wird die mit 30 ccm Wasser verd. Lösung bei 35° i. V. eingedampft. Der Rückstand kristallisiert zu einer halbfesten Masse (2,8 g, 72% d. Th.). Durch Ausfrieren einer bei Raumtemperatur gesättigten Methanollösung bei -70° erhält man gelbliche Kristalle vom Schmp. 39—41°.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS      Ber. S 23,05      Gef. S 22,60

#### 4. Methylsulfoxyd-methylsulfon-methan (VII)

19 g Bismethylsulfid-methan in 60 ccm Eisessig werden mit 58 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen soll. Nach 2-tägigem Stehen wird bei 35° i. V. eingengt. Beim Verdünnen des Rückstandes mit 50 ccm Wasser fallen 3,5 g Bis-Methylsulfon-methan aus. Das Filtrat wird erneut bei 35° i. V. eingedampft. Der zähflüssige Rückstand scheidet bei 2-tägigem Stehen im Eisschrank Kristalle ab. Die von diesen abgesaugte Mutterlauge wird fünfmal mit je 20 ccm Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung i. V. verdampft, wobei Kristalle ausfallen, welche zusammen mit den direkt erhaltenen zweimal aus Alkohol umkristallisiert werden. 7,3 g (30% d. Th.) farblose Prismen. Schmp. 72—73°. Leicht löslich in Wasser, Aceton; löslich in Essigester, Chloroform; schwer löslich in Äther. Beim Lagern bildet sich allmählich Methylmercaptan, rasch bei 100°. Weitere Oxydation liefert Bis-methylsulfonyl-methan vom Schmp. 146°.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>      Ber. S 41,05      Gef. S 40,91

#### 5. Methylsulfoxyd-essigsäure-äthylester (III)

Zu 29 g Methylsulfidessigester in 100 ccm Aceton werden 24 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gegeben und nach 3 Tagen die Lösung i. V. eingedampft. Die Ölschicht des Destillats wird zusammen mit dem Destillationsrückstand im Exsiccator scharf getrocknet, wobei ein farbloses, mit Wasser beschränkt mischbares Öl von esterartigem Geruch zurückbleibt (28,2 g, 87% d. Th.). Durch alkalische Verseifung entsteht Methylsulfoxyessigsäure vom Schmp. 80—82° (Lit.<sup>9)</sup> 76—79°).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S      Ber. S 21,34      Gef. S 19,77

#### 6. Methylsulfoxyd-acetamid (IV)

a) Die Mischung von 15 g Methylsulfoxyd-essigester mit 150 ccm konz. Ammoniak wird nach 3 Tagen i. V. eingedampft, wobei 10,5 g eines bald kristallisierenden Öls zurückbleiben.

Nach mehrfacher Umkristallisation aus Acetonitril entstehen 3,0 g (25% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 90—91°.

b) *Methylsulfid-acetamid* (XIV).

Zu einer Lösung von 1,8 g Na in 50 ccm abs. Alkohol werden bei 0° 4 ccm Methylmercaptan gelöst und unter Kühlung 6,18 g Chloracetamid eingetragen. Nach 2 Stunden filtriert man vom ausgefallenen Kochsalz ab und dampft das Filtrat i. V. ein, wobei farblose Kristalle zurückbleiben, die aus Chloroform umkristallisiert werden. 3,9 g (55% d. Th.) mikroskopisch feine Nadeln. Schmp. 104°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton; wenig löslich in Essigester, Benzol.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ONS      Ber. N 13,33      Gef. N 13,26

<sup>9)</sup> Tanenger, C. A. 1948, 8786/d.

3,3 g Methylsulfid-acetamid in 25 ccm Aceton werden 2 Tage mit 3,6 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stehen gelassen. Der flüssige Rückstand der i. V. verdampften Lösung erstarrt im Exsiccator zu farblosen Kristallen von IV, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. 3,1 g (81% d. Th.), Schmp. 91°.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS      Ber. N 11,56      Gef. N 11,48

SO-Best. 197,1 mg: 1,620 mMol Persäure

Ber. SO 39,67      Gef. SO 39,50

Aus der Oxydationslösung läßt sich Methylsulfonacetamid vom Schmp. 112° isolieren.

#### 7. Methylsulfon-acetamid (IX)

Die Lösung von 12 g methylsulfin-saurem Natrium in 100 ccm abs. Alkohol wird mit 11 g Chloracetamid 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen des Kochsalzes fallen beim Stehen über Nacht 7 g Kristalle aus, aus der eingengten Mutterlauge noch 6 g. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol verbleiben 6,2 g große Nadeln vom Schmp. 112°. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Essigester, Benzol.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS      Ber. N 10,22      S 23,38  
Gef. » 10,11      » 23,19

#### 8. Methylsulfoxyd-acetonitril (V)

a) *Methylsulfid-acetonitril* (XV). Die Lösung von 32 g Ätznatron in 350 ccm Wasser wird bei -17° mit 28 ccm Methylmercaptan, dann mit 40 g Chloracetonitril versetzt und 2 Stunden geschüttelt. Das gebildete Öl destilliert bei 59°/13 über (35,7 g, 78% d. Th.). Die Arbeitsweise nach Kiprianow<sup>10)</sup> führte zu starker Verharzung.

b) *Methylsulfoxyacetonitril*. 35 g XV in 60 ccm Aceton werden mit 32,6 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2 Tage stehen gelassen. Nach Eindampfen i. V. bleibt ein farbloses Öl zurück, das allmählich erstarrt. Aus Isopropanol 15,9 g (54% d. Th.) derbe Kristalle. Schmp. 51°. Nur beschränkt haltbar.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NOS      Ber. N 13,59      Gef. N 13,47

SO-Best. 179,6 mg; 1,754 mMol Persäure      Ber. SO 46,59      Gef. SO 46,94

Aus der Oxydationslösung läßt sich Methylsulfonacetonitril vom Schmp. 86° isolieren.

#### 9. Methylsulfon-acetonitril (VIII)<sup>11)</sup>

4,5 g Methylsulfoxyacetonitril in 30 ccm Eisessig und 5,2 ccm 30-proc. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> werden nach 3-tägigem Stehen im Exsiccator eingedunstet. Es bilden sich große, farblose Kristalle, die aus Isopropanol bei 85° schmelzen (3,6 g, 69% d. Th.). Aus Chloracetonitril und methylsulfin-saurem Natrium (analog IX) entsteht die gleiche Verbindung in schlechterer Ausbeute. Durch Behandeln mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkalischer Lösung geht VIII in Methylsulfon-acetamid IX (Schmp. 112°) über.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>S      Ber. N 11,76      S 26,92  
Gef. » 11,61      » 26,82

<sup>10)</sup> C. 1936, II, 1664.

<sup>11)</sup> Die Verbindung ist bisher ohne Eigenschaftsangaben erwähnt im Schw.P. 188 889; C. 1937, II, 3386.