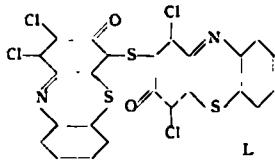


ersetzt werden, wodurch den Typen noch wesentlich ähnlichere Farbstoffe erhalten wurden.

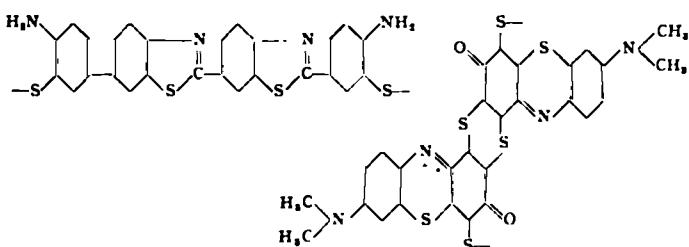
Die Thianthren-Ringbildung aus Trichlorthiazonen setzt voraus, daß nur die vicinalen 3- und 4-Stellungen zweier Moleküle beiderseitig durch Schwefel verkettet werden. Dagegen führt die Umsetzung des dem Thiazonringschwefel benachbarten Chloratoms in der 1-Stellung mit einer in der 1-, 3- oder 4-Stellung eingetretenen Merkaptid-Gruppe einer zweiten Thiazon-Molekel nur zu Monosulfiden. In den beiden letzteren Fällen ist dann der weitere Ringschluß zum Thianthren in der zweiten Molekel ausgeschlossen (L).



Dementsprechend konnten die reinen krystallisierten Thianthrene nur mit einer Maximalausbeute von 45% erhalten werden. Aus dem Filtrat ließ sich durch Ansäuern ein weiterer amorpher Farbstoffanteil abscheiden, der etwas trübere und schwächere Färbungen ergab und in dem offenbar ein Gemisch von Sulfidmercaptanen vorlag.

Nach diesen Ergebnissen erscheinen die Vorgänge in der Polysulfid-Schmelze weitgehend geklärt. Die Bildung des Dibenzothianthren-dichinons aus α -Naphthochinon in der Polysulfid-Schmelze, sowie die charakteristischen Eigenschaften der Thiazon-thianthrene sprechen stark für das Vorhandensein dieses Ringsystems auch in den aus Indophenolen gewonnenen technischen Schwefelfarbstoffen. Da letztere mit Sicherheit Gemische verschiedener Farbstofftypen darstellen, liegen daneben wohl noch mehrfach verkettete Monosulfide vor. Sie enthalten außerdem, ebenso wie die Thianthrene, mit größter Wahrscheinlichkeit noch eine Disulfid-Brücke, da sie in der Hydrosulfit-Küpe mit Monochloressigsäure kondensiert in lösliche Thioglykolsäuren übergehen.

Die Gegenüberstellung von zwei synthetisch hergestellten Vertretern der Backfarbstoffe und Chinoniminschwefelfarbstoffe



felfarbstoffe läßt nun auch die charakteristischen Unterschiede deutlich hervortreten.

Der erstere, der Hauptfarbstoff des Immedialgelb GG, ist durch Verkettung des als Ausgangsmaterial verwandten Benzidins und Dehydrothiotolidins durch einen Thiazol-Ring entstanden und erhält durch den Eintritt von zwei Disulfid-Brücken seine Schwefelnatrium-Löslichkeit, ohne diese aber ist der Grundkörper eine völlig unlösliche, gelbbraune Base vom Typ der Primulinbase. Die Chinoniminschwefelfarbstoffe dagegen stehen in ihrem Aufbau den Küpenfarbstoffen weit näher als den Backprodukten. Die Löslichkeit in Schwefelnatrium wird hier durch die Disulfid-Brücken nur erleichtert, bei geeigneter Molekularstruktur wie im vorliegenden Fall aber schon durch die Verküpfung des chinoiden Systems allein bewirkt, das als solches bereits eine kräftige Grundfarbe aufweist und durch die Verkettung zum Thianthren starke Substantivität zur Faser erhält.

Mit dieser verhältnismäßig einfachen Formulierung lassen sich gewisse Vorgänge in der Polysulfidschmelze und verschiedene Eigenschaften einzelner Schwefelfarbstoffe nicht ohne weiteres erklären, so z. B. die durch längere oder kürzere Dauer der Polysulfidschmelze bewirkte Veränderung im Farbton, ferner die Abspaltung von Schwefel in Form von Schwefelsäure, die vielfach beim Trocknen und Lagern eintritt, sowie der Stärkeverlust, den eine Reihe von Farbstoffen beim Trocknen und Lagern bzw. beim Umküpfen erleiden. Vielleicht gibt aber gerade die Thianthren-Struktur einen Hinweis auf die Ursachen dieser Vorgänge. Der Thianthren-Ring nimmt verhältnismäßig leicht Sauerstoff auf unter Bildung von Sulfoxiden und möglicherweise ist er in gleicher Weise auch zu einer Anlagerung von Schwefel, evtl. in Form von Polysulfidketten in der Schmelze befähigt, die dann beim Trocknen, Umküpfen oder Ausblasen wieder teilweise oder ganz abgespalten und evtl. durch Sauerstoff ersetzt werden.

Andererseits ist vom Dibenzothianthren-dichinon und dessen Sulfoxid bekannt¹³⁾, daß sie ziemlich leicht unter Abspaltung eines Ringschwefels in Dinaphthothiophendichinon übergehen, ein Vorgang, der ebenfalls bei den Schwefelfarbstoffen mit Thianthren-Struktur eintreten könnte.

Jedoch sind dies vorläufig nur Arbeitshypothesen, die erst durch weitere experimentelle Unterlagen gestützt werden müssen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung der Herren A. von Weinberg †, R. Herz † und G. Kalischer † begonnen. Durch zahlreiche wertvolle Ratschläge haben sie die Arbeit wesentlich gefördert.

Eingeg. am 8. Dez. 1947. [A 85]

Einige neuere Ergebnisse der Schwefel-Chemie*)

Von Prof. Dr. MARGOT GOEHRING, Heidelberg und Prof. Dr. H. STAMM, Essen

Die Schwefelsauerstoffsäuren und den Schwefelwasserstoff kann man als Grundkörper der gesamten Schwefel-Chemie betrachten; denn die meisten übrigen Schwefel-Verbindungen lassen sich als Derivate davon auffassen, wie die folgende Tabelle (Seite 148) zeigt.

An dieser Zusammenstellung fällt sofort auf, daß von den Grundkörpern nur wenige isolierbar sind, u. zw. von den Schwefelsauerstoffsäuren diejenigen, bei denen die vier Koordinationsstellen des Schwefels durch Sauerstoff besetzt sind. Einige der nicht isolierbaren Sauerstoffsäuren des Schwefels sind wenigstens in verdünnter wäßriger Lösung soweit beständig, daß man ihre Reaktionen studieren kann; dies gilt z.B. für die schweflige Säure, die Thioschwefelsäure, die Dithionsäure und die Polythionsäuren. Von anderen Schwefelsauerstoffsäuren wußte man lange Zeit recht wenig, insbes. von den sauerstoff-ärmsten Verbindungen, $H_2S_2O_3$, H_2SO_3 und H_2SO aber auch von $H_2S_2O_4$. Offenbar sind diese Stoffe so instabil, daß sie überhaupt nicht existieren oder, wenn sie irgendwo entstehen, sich äußerst rasch umwandeln; d.h. es muß sich um ganz besonders reaktionsfähige Substanzen handeln. Gerade die zu erwartende Umsetzungsfreudigkeit macht diese Stoffe aber interessant; denn es ist zu vermuten¹⁾, daß sie als Reaktionszwischenstoffe bei der Umwandlung von Schwefel-Derivaten in ein-

ander und besonders auch beim Aufbau komplizierterer Substanzen aus einfachen – etwa der Polythionsäuren aus H_2S und SO_2 – eine wichtige Rolle spielen. Vielleicht hätte man einen Schlüssel zum Verständnis der gesamten Schwefel-Chemie in der Hand, wenn man die Reaktionen der O-ärmsten Schwefelsauerstoffsäuren kennt würde.

Diese Überlegung gab uns den Anreiz zu versuchen, ob man Näheres vor allem über die thioschweflige Säure ($H_2S_2O_3$) und über die Sulfoxylsäure (H_2SO_3) erfahren könne.

Thioschweflige Säure, $H_2S_2O_3$

Ersetzt man in der Summenformel der schwefligen Säure ein O-Atom durch S, so erhält man die Formel der thioschwefligen Säure: $H_2S_2O_3$. Alle Versuche, eine Verbindung von dieser Zusammensetzung zu isolieren, sind bisher fehlgeschlagen. Man kennt aber Derivate davon, z. B. Dialkylthiosulfite der allgemeinen Formel $S_2(OR)_2$; solche Ester entstehen, wenn man Dischwefeldichlorid unter geeigneten Bedingungen auf Alkohole einwirken läßt²⁾. Es war zu erwarten, daß bei der Verseifung von Thioschwefligsäureestern als erstes Reaktionsprodukt die freie thioschweflige Säure auftrate. Das Verhalten des $H_2S_2O_3$ sollte sich demnach studieren lassen, wenn man die leicht zugänglichen Dialkylthiosulfite, z.B. das Dimethylthiosulfat, durch wäßrige Säure

*) Die Arbeit erschien bereits in dieser Ztschr. 58, 52 [1945]. Da damals nur wenige Leser das Heft erhalten, bringen wir sie ergänzt und überarbeitet nochmals zum Abdruck. Redaktion.

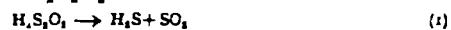
† Annahmen in der Richtung sind immer wieder gemacht worden; Literatur dazu vgl. z. B. bei H. Stamm, Chemiker-Ztg. 66, 560 [1942].

2) F. Lengfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 449 [1895]; A. Meuwissen, ebenda 58, 121 [1935]; H. Stamm, ebenda 68, 673 [1935].

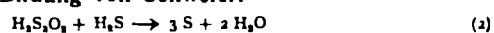
Grundkörper		Beständige Derivate			
Summenformel	Isolierbar (+) oder nicht (-)	Anhydrid	Salze	Säurehalogenide, -amide u. -ester	Organosubstitutionsprodukte (organischer Rest direkt am Schwefel!)
$H_2S \dots$	+		Sulfide Polysulfide	—	Mercaptane, Thioether, Disulfide, Trisulfide usw.
$H_2S_x \dots$	z. B. H_2S_2 u. $H_2S_3^{(1)}$				
$H_2SO \dots$	—	$S_{\text{atom.}}$	—		Sulfensäuren (R-SOH), Sulfoxide (R ₂ SO)
$H_2SO_3 \dots$	—	SO^{\bullet}	—	$SCl_2, S(SCN)_2, S(NR_2)_2, S(OR)_2$	Sulfinsäuren (R-SO ₂ H), Rongalit, Sulfone
$H_2SO_4 \dots$	—	SO_2	Sulfite	Thionylhalogenide und -amide, Ester	Sulfonsäuren (R-SO ₃ H) ²⁻ , Aldehydabisulfit usw.
$H_2SO_4 \dots$	—	SO_3	Sulfate	Sulfurylhalogenide, Sulfamate, Ester	
$H_2SO_5 \dots$	+	SO_4^{\bullet}	Peroxy-nomonosulfate	—	
$H_2S_2O_2 \dots$	—	S_2O^{\bullet}	—	S_2Cl_2 usw. $S_2(NR_2)_2, S_2(OR)_2$	Thiosulfonate, Disulfoxide ¹⁾
$H_2S_2O_3 \dots$	—		Thiosulfate	—	Salze der Alkyl- oder Arylthiosulfinsäuren
$H_2S_2O_4 \dots$	—	$S_2O_4^{\bullet}$	Dithionite (Hyposulfite)	—	Disulfone (R-SO ₂ -SO ₂ -R)
$H_2S_2O_5 \dots$	—	—	Pyrosulfite	—	—
$H_2S_2O_6 \dots$	—	—	Dithionate	—	—
$H_2S_2O_7 \dots$	+	—	Pyrosulfate	$S_2O_7Cl_2$	—
$H_2S_2O_8 \dots$	+	$S_2O_8^{\bullet}$	Peroxydisulfate	—	—
$H_2S_2O_9 \dots$	—	—	Polythionate	—	—

Tabelle 1
Grundkörper der Schwefel-Chemie und ihre Derivate

in Gegenwart der gewünschten Reaktionspartner verseifte. Wir fanden¹⁰⁾, daß eine so hergestellte verdünnte wäßrige Lösung von $H_2S_2O_2$ charakteristische Reaktionen zeigt. Sie wirkt kräftig oxydierend; z.B. wird Eisen(II)-Ion zu Eisen(III)-Ion, Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff, Jodwasserstoff zu Jod oxydiert. Bei allen diesen Reaktionen tritt als Reduktionsprodukt der thioschwefligen Säure elementarer Schwefel auf. Weiter wurde festgestellt¹¹⁾, daß bei der Hydrolyse von thioschwefliger Säure (aus Dimethylthiosulfit) in saurer Lösung H_2S und SO_2 entstehen; daneben bilden sich schon nach kurzer Zeit Thioschwefelsäure, Schwefel und Polythionsäuren als Folgeprodukte. Man darf vermuten, daß H_2S und SO_2 direkt durch einen Zerfall von $H_2S_2O_2$ entstehen können:



Tatsächlich gelingt es unter geeigneten Bedingungen, den in Gl.(1) formulierten Vorgang quantitativ zu gestalten, wenn man das Dimethylthiosulfit in Gegenwart von Ag^+ verseift; Schwefelwasserstoff und schweflige Säure werden dadurch in Form eines roten Niederschlags $Ag_2S \cdot Ag_2SO_4$ abgefangen. Die oben erwähnten Folgeprodukte der Verseifung – Thioschwefelsäure, Schwefel, und Polythionsäuren – entstehen auf folgendem Wege¹²⁾. Ein Teil der noch unzersetzten thioschwefligen Säure reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefel:



wobei der Schwefel entweder ausfällt oder sich mit schwefliger Säure zu Thioschwefelsäure vereinigt:



¹⁰⁾ Zu diesen Stoffen vgl. die Arbeiten von F. Fehér u. Mitarb. Vgl. z. B. F. Fehér u. M. Baudier, Z. anorg. allg. Chem. 253, 170 [1947].

¹¹⁾ Über die Umsetzungen von SO_2 mit Wasser, die offenbar ziemlich kompliziert verlaufen, vgl. P. W. Schenk u. H. Platz, Z. anorg. allg. Chem. 222, 177 [1935], und P. W. Schenk, Chemiker-Ztg. 67, 251, 273 [1943]. Zwischen SO_2 und H_2SO_3 besteht danach vorläufig nur eine formale Beziehung. Vgl. dazu auch H. Stamm zu K. D. Wiebusch, Naturwiss. 32, 42 [1944].

¹²⁾ Nach der hier gebrauchten Systematik gehören die Organosulfinsäuren zur schwefligen Säure, die Halogensulfinsäuren als Säurehalogenide zur Schwefelsäure. Im chemischen Verhalten der beiden Gruppen von Sulfinsäuren macht sich dieser Unterschied nur wenig geltend.

¹³⁾ Zwischen Peroxymonoschwefelsäure und Schwefeltrioxid besteht vorläufig nur eine formale Beziehung; denn SO_3 lädt sich nach R. Schwarz u. H. Achenbach (Z. anorg. allg. Chem. 219, 271 [1934]) nicht zu H_2SO_3 hydratisieren.

¹⁴⁾ Zur Frage nach der Existenz und den Reaktionen eines Dischwefelmonoxids vgl. Basur Sanviña Rao, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 10, 423, 491 [1939]; K. D. Wiebusch, Dissert. Heidelberg 1948.

¹⁵⁾ Die Struktur des Disulfoxides ist umstritten.

¹⁶⁾ Ob das Dischwefeltrioxid zu $H_2S_2O_4$ hydratisiert werden kann, ist noch nicht bekannt.

¹⁷⁾ Ob das Dischwefelheptooxid von Berthelot das echte Anhydrid der Peroxyd Schwefelsäure ist, weiß man noch nicht sicher.

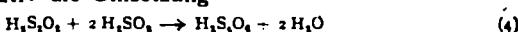
¹⁸⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Naturwiss. 27, 317 [1939].

¹⁹⁾ H. Stamm u. H. Wintzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2212 [1938].

²⁰⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 242, 413 [1939].

²¹⁾ F. Foerster u. R. Vogel, ebenda 185, 161 [1926].

Ferner kann sich schweflige Säure mit thioschwefliger Säure zu Polythionsäuren kondensieren. Wir fanden, daß in saurer Lösung nahezu quantitativ die Umsetzung

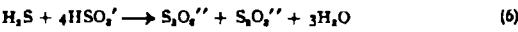


stattfindet. Arbeitet man mit einem Überschuß an schwefriger Säure, so kann das Tetrathionat z.T. zu Trithionat und Thiosulfat „abgebaut“ werden:

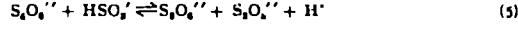
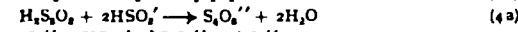
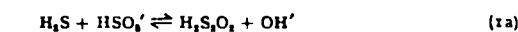


Die Lage des Gleichgewichts 5 ist von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung abhängig, u. zw. ist die Geschwindigkeit des Tetrathionat-Abbaus um so kleiner, je größer die H^+ -Konzentration ist; in saurer Lösung wird sogar umgekehrt aus Trithionat und Thioschwefelsäure schweflige Säure und Tetrathionäure gebildet¹⁴⁾. Bei der Umsetzung zwischen $H_2S_2O_2$ und H_2SO_3 findet man daher, auch wenn man überschüssige schweflige Säure anwendet, in stark saurer Lösung vorwiegend Tetrathionat. Mit sinkender H^+ -Konzentration entstehen – unter sonst gleichen Bedingungen – wachsende Mengen von Trithionat und von Thiosulfat. In neutralem Medium fanden wir¹⁵⁾ Trithionat und Thiosulfat in äquivalenter Menge u. zw. als einzige Reaktionsprodukte.

Nun erhält man bemerkenswerterweise äquivalente Mengen von Trithionat und Thiosulfat auch, wenn man nach Ch. J. Hansen¹⁶⁾ 1 Mol H_2S mit 4 Molen Bisulfit umsetzt:

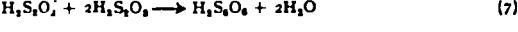


Der Schluß liegt nahe, daß auch hier das Trithionat und das Thiosulfat über thioschweflige Säure als Zwischenstoff entstehen, und das ist denkbar, wenn der Vorgang nach Gl. (1) umkehrbar ist, d.h. wenn aus Schwefelwasserstoff und schwefriger Säure $H_2S_2O_2$ gebildet werden kann. Gl. (6) wäre dann zu zerlegen in die Teilreaktionen:



Wenn diese Auffassung richtig ist, dann müssen sich auch andere für $H_2S_2O_2$ charakteristische Reaktionen, z. B. die oben erwähnten Oxydationsvorgänge, mit einem Gemisch von H_2S und SO_2 unter geeigneten Bedingungen beobachten lassen. Da aber in wäßriger Lösung H_2S und SO_2 stark reduzierend wirken und Gleichgewicht 1a sicher weit auf der linken Seite liegt, läßt sich der vermutete Effekt an einer wäßrigen Lösung nicht ohne weiteres zeigen. In wasserfreier Ameisensäure als Lösungsmittel gelingt es indessen, Oxydationsleistungen, wie sie von $H_2S_2O_2$ vollbracht werden, auch mit einem Gemisch von SO_2 mit (wenig) H_2S zu erhalten¹⁷⁾, weil sich hier Bedingungen finden lassen, unter denen SO_2 nicht reduzierend wirkt.

Daß tatsächlich aus H_2S und SO_2 thioschweflige Säure entstehen kann, haben wir auch noch mit Hilfe einer anderen für $H_2S_2O_2$ charakteristischen Reaktion gezeigt. Eine Umsetzung, die dem Vorgang nach Gl. (4) analog verläuft, vollzieht sich nämlich, wenn man thioschweflige Säure auf Thioschwefelsäure einwirken läßt. Dabei entsteht durch Kondensation Hexathionäure:



die wegen ihrer geringen Stabilität alsbald zum großen Teil unter Schwefel-Abspaltung zerfällt:



Mit W. W. Magers haben wir festgestellt¹⁸⁾, daß eine entsprechende Reaktion, die in ihrer Konzentrationsabhängigkeit qualitativ und quantitativ dem Vorgang (7) überraschend ähnlich ist, beobachtet werden kann, wenn man das $H_2S_2O_2$ im Vorgang (7) durch äquivalente Mengen von H_2S und SO_2 ersetzt.

Die Umsetzungen zwischen $H_2S_2O_2$ und H_2SO_3 bzw. $H_2S_2O_3$ verlaufen offenbar sehr rasch; denn bei Gegenwart hinreichender Mengen von H_2SO_3 oder $H_2S_2O_3$ wird der normale Zerfall des Thioschwefligsäureesters, der u.a. ziemlich viel elementaren Schwefel liefert (vgl. oben), völlig unterdrückt. Man kann daher die Kondensation von $H_2S_2O_2$ mit schwefriger Säure und die mit Thioschwefelsäure geradezu als Nachweisreaktion für thioschwef-

¹⁴⁾ H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, ebenda 247, 277 [1941].

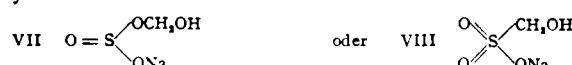
¹⁵⁾ H. Stamm u. M. Goehring, ebenda 242, 422 [1939].

¹⁶⁾ Chemiker-Ztg. 57, 25 [1933]; vgl. a. D. R. P. Nr. 527956.

¹⁷⁾ Näheres über die Ausführung dieses Versuches bei H. Stamm, Chemiker-Zeitung 66, 561 [1942].

¹⁸⁾ H. Stamm, W. W. Magers u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 244, 184 [1940].

bei der Spaltung des Hyposulfits nach Gl. (10) entstehen. Für Formaldehydbisulfit kämen die Formeln

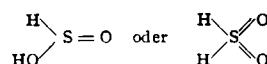


in Betracht. Durch Reduktion geht Formaldehydbisulfit leicht in Rongalit über. Wenn man die Konstitution des Formaldehydbisulfits ermitteln kann, so sollte daraus die des Rongalits zu folgern sein; denn wenn Formaldehydbisulfit die Konstitution VII hätte, so sollte durch Reduktion daraus V entstehen, während die Form VIII in VI übergehen könnte. *Raschig* meint nun, daß ein Schwefelsäureester (VI) sich leicht zu dem entsprechenden Schwefligsäureester oxydieren lassen müßte; Formaldehydbisulfit sei aber gegen Jod beständig. Dieser Einwand gegen die Formel VII ist freilich nicht zwingend, denn in Wirklichkeit ist auch das symmetrische Dimethylsulfit $\text{O}=\text{S}(\text{OCH}_3)_2$ gegen Jod und viele andere Oxydationsmittel sehr beständig. Einen weiteren Hinweis darauf, daß Formaldehydbisulfit eine direkte C-S-Bindung besitzt und nach Formel VIII aufgebaut ist, sieht *Raschig* darin, daß die Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen Formaldehydbisulfit und Acetessigester Schwefel direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten. Die Unterschiede im chemischen Verhalten der Aldehydbisulfite und -sulfoxylate einerseits und der Alkylsulfonsäuren und Alkylsulfinsäuren andererseits erklärt *Raschig* dadurch, daß „der Zutritt einer Hydroxylgruppe an ein Kohlenstoffatom, das schon eine Sulfogruppe trägt, den Charakter der letzteren von Grund auf ändert“³⁶. Gelegentlich³⁷ ist auch angenommen worden, daß Rongalit und seine Folgeprodukte, z. B. das Neosalvarsan, in zwei tautomeren Formen auftreten können, und daß so die verschiedenen Reaktionen, die bald mehr für die eine, bald mehr für die andere Konstitution sprechen, zu erklären seien.

*R. Scholder u. G. Denk*³⁸ fanden, daß sich eine schwach alkalische Hyposulfit-Lösung durch Kobalsalz in ähnlicher Weise spalten läßt wie durch Formaldehyd:



Sie isolierten das Kobalsalz der Sulfoxylsäure, das wahrscheinlich polymer ist und das ebenso wie der Rongalit und seine Abkömmlinge reduzierend und verküpend wirkt. *Scholder u. Denk* nehmen an, daß im CoSO_4 Kobalt direkt an Schwefel gebunden ist. Das Kobalsalz sollte sich dann von der Säure ableiten:



Scholder u. Denk halten es für wahrscheinlich, daß die Sulfoxylsäure in tautomeren Formen dieser Art vorkommt.

Neben den bisher genannten Derivaten der Sulfoxylsäure, die alle durch ihre starke Reduktionswirkung charakterisiert sind, kennt man nun das Schwefeldichlorid SCl_2 und analog zusammengesetzte Schwefelpseudohalogenide, die sich zum mindesten formal als Säurehalogenide einer Sulfoxylsäure mit der Konstitution $\text{HO}-\text{S}-\text{OH}$ auffassen lassen. SCl_2 ist aber bekanntlich ein kräftiges Oxydationsmittel. Auch die Säureamide der Sulfoxylsäure, $\text{R}_2\text{N}-\text{S}-\text{NR}_2$, die man durch Einwirkung von sekundären Aminen auf Schwefeldichlorid erhält, wirken weder reduzierend noch verküpend; die Sulfoxylsäureester dagegen, z. B. $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, sollten nach *Meuwsen u. Gebhardt*³⁹ leicht oxydierbar sein.

Die Chemie der Sulfoxylsäure-Derivate sieht also sehr uneinheitlich aus. Es ist zunächst überhaupt die Frage, ob insbes. die erwähnten oxydierend wirkenden Verbindungen wirklich Abkömmlinge der Säure H_2SO_2 sind, d. h. ob bei der Umsetzung mit Wasser Sulfoxylsäure als erstes Hydrolysenprodukt entsteht. So lassen sich die Reaktionen des Schwefeldichlorids manchmal erklären als die eines Gemisches von Dischwefeldichlorid und Chlor, das, wie man weiß, mit SCl_2 im Gleichgewicht steht:



Gelegentlich⁴⁰) ist das Schwefeldichlorid auch als ein Chlorsulfid aufgefaßt worden, in dem Schwefel der negative und Chlor der positive Bestandteil sein soll. Bei der Hydrolyse sollten sich da-

³⁶) Vgl. dazu auch *M. Bazlen*, ebenda 60, 1470 [1927].

³⁷) Vgl. *E. A. Jurist u. W. G. Christiansen*, J. Amer. pharmac. Assoc. 19, 464 [1930]; *G. Newberry u. M. A. Phillips*, J. chem. Soc. [London] 1928, 116.

³⁸) *Z. anorg. allg. Chem.* 222, 17 [1935].

³⁹) *I. c.*

⁴⁰) *H. Böhme u. E. Schneider*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 483 [1943].

nach aus SCl_2 Schwefelwasserstoff und unterchlorige Säure bilden:

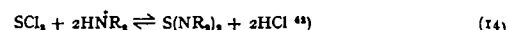


HCl wäre in einer solchen Lösung dann das eigentliche Oxydationsmittel. Dieser Hypothese steht entgegen⁴¹), daß sich bei der Hydrolyse des Schwefeldichlorids als hauptsächliche Reaktionsprodukte (zu etwa 70–80%) Polythionsäuren bilden, die bei der Umsetzung zwischen HCl und H_2S überhaupt nicht auftreten. Sieht man aber im SCl_2 und in den leicht daraus herstellbaren Thioaminen, $\text{S}(\text{NR}_2)_2$, den zweiwertigen Schwefel als den positiven Bestandteil an, faßt man diese Verbindungen also als Abkömmlinge der Sulfoxylsäure auf, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, daß sich diese Sulfoxylsäure-Derivate gegenüber Oxydationsmitteln so ganz anders verhalten als z. B. das Kobalsalz CoSO_4 .

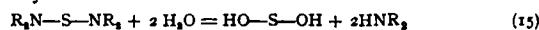
Bei dieser Sachlage schien es uns von Wert zu sein, neue Untersuchungen über Konstitution und Verhalten der Sulfoxylsäure und ihrer Derivate anzustellen.

Die vorwiegend oxydierend wirkenden Abkömmlinge von H_2SO_2

Läßt man auf sekundäre Amine in ätherischer oder petrolierischer Lösung Schwefeldichlorid einwirken, so findet eine Umsetzung statt nach der Gleichung:

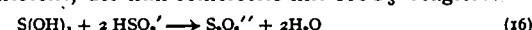


Die Reaktion ist umkehrbar; *H. Lecher*⁴²) konnte nachweisen, daß durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf N,N' -Tetraäthylthioamin, $\text{S}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, SCl_2 zurückgebildet wird. Die Thioamine sind beständige, in fast allen organischen Lösungsmitteln lösliche Substanzen, die durch Wasser und besonders auch durch wäßrige Säurelösungen hydrolysiert werden. Bei der Umsetzung mit Salzsäure entsteht das entsprechende Dialkylammoniumsalz, es scheidet sich langsam Schwefel ab, und gleichzeitig entweicht SO_2 . Bei der Hydrolyse entstehen außerdem Polythionsäuren und Thioschwefelsäure. Aus der Tatsache, daß bei der Umsetzung mit Säure Ammoniumsalz gebildet wird und nicht etwa eine Stickstoff-sauerstoffsäure, muß man schließen, daß in den Thioaminen Stickstoff der negativeren und Schwefel der positiveren Bestandteil ist, und man kann vermuten, daß die Hydrolyse zunächst zu Dialkylamin und Sulfoxylsäure führt:



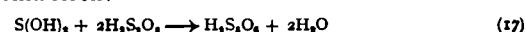
Die Schwefelverbindungen, die man findet, wären dann Folgeprodukte der Sulfoxylsäure.

Ähnlich wie die thioschweflige Säure ist die Sulfoxylsäure nicht isolierbar; doch läßt auch sie sich mit einigen Stoffen schneller umsetzen als sie in wäßriger Lösung zerfällt. Es wurde festgestellt⁴³), daß sie sich gegen Jod-Ion, gegen Eisen(II)-Ion, gegen HN_3 und H_2S ähnlich wie die thioschweflige Säure, d. h. wie ein Oxydationsmittel verhält. Unter diesen Umständen mußte es interessant sein festzustellen, ob sich auch, wenn man Thioamin bei Gegenwart von schwefliger Säure verseift, ähnliche Reaktionen abspielen wie zwischen $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und H_2SO_3 (vgl. oben). Es zeigte sich⁴⁴), daß sich Thioamin mit schwefliger Säure hauptsächlich unter Bildung von Trithionat umsetzt. Da nun auch das Schwefeldichlorid und das Diäthylsulfoxylat⁴⁵) sich unter entsprechenden Versuchsbedingungen mit schwefliger Säure zu der gleichen Verbindung vereinigen, sind wir der Ansicht, daß in allen drei Fällen durch Hydrolyse zunächst der gleiche Zwischenstoff, nämlich $\text{S}(\text{OH})_2$, entsteht, der nun seinerseits mit HSO_3^- reagiert:



Auch die oxydierende Wirkung der aus dem Thioamin in Freiheit gesetzten Sulfoxylsäure findet sich bei der Verseifung von Sulfoxylsäureester und von Schwefeldichlorid wieder.

Versetzt man Diäthylsulfoxylat bei Gegenwart von wechselnden Mengen Thioschwefelsäure, so bildet sich Pentathionsäure, u. zw. in besonders glatter Reaktion, wenn man auf ein Mol Diäthylsulfoxylat zwei Mol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ anwendet. Diese Umsetzung ist also wie folgt zu formulieren:



⁴¹) *H. Stamm u. M. Goehring*, ebenda 76, 737 [1943].

⁴²) *E. Lengfeld u. J. Stieglied*, ebenda 28, 575 [1895]; *A. Michaelis*, ebenda 5, 1012.

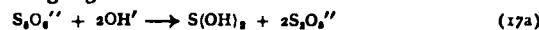
⁴³) *Ebenda* 58, 421 [1925].

⁴⁴) *M. Goehring*, Z. anorg. allg. Chem., 253, 304, [1947]; Naturwiss. 32, 42 [1944].

⁴⁵) *M. Goehring u. H. Stamm*, ebenda 250, 66 [1942].

⁴⁶) Dargestellt nach *A. Meuwsen u. H. Gebhardt*, I. c.

sie verläuft offenbar so rasch, daß, wenn keine der beiden sehr unbeständigen Schwefelsauerstoffsäuren im Überschuß ist, deren normaler Zerfall, der bei der Thioschwefelsäure zu schwefliger Säure und Schwefel führen würde, völlig unterdrückt wird. Die Umsetzung mit Thioschwefelsäure kann geradezu als Nachweisreaktion für $S(OH)_2$ in Reaktionsgemischen benutzt werden^{46a)}. Bei dieser Umsetzung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion; der Vorgang:



kann ebenfalls verwirklicht werden^{46b)}.

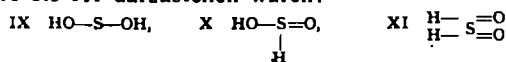
Die vorwiegend reduzierend wirkenden Abkömmlinge von H_2SO_3

Während die bisher betrachteten Sulfoxylsäure-Derivate zu Oxydationsleistungen, z.B. gegen HJ, befähigt sind, weiß man vom Rongalit, $CH_2O \cdot HSO_3Na$, dem Natriumsalz des Additionsproduktes aus Formaldehyd und H_2SO_3 , daß er kräftig reduzierend wirkt. Aus dem Verhalten des Rongalits gegen Jod ist bekannt, daß sich Formaldehyd leicht aus der Molekel abspalten läßt:

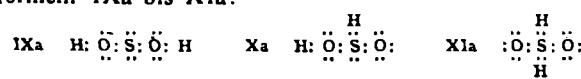


Man sollte also erwarten, daß bei den Umsetzungen des Rongalits in wässriger Lösung zunächst die Säure H_2SO_3 frei werden würde, deren weitere Reaktionen, insbes. gegen H_2SO_3 und $H_2S_2O_3$, man dann studieren könnte.

Nun sind für eine Substanz von der Zusammensetzung H_2SO_3 verschiedene Strukturen denkbar⁴⁷⁾, wie sie etwa durch die Formeln IX bis XI darzustellen wären:



oder, da es eine echte (4-Elektronen)-Doppelbindung zwischen Schwefel und Sauerstoff kaum gibt, besser durch die Elektronenformeln IXa bis XIa:



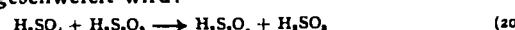
Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Hydrolyse der zweifellos symmetrisch gebauten Stoffe SCl_2 , $S(OC_2H_5)_2$, $S(NR)_2$, die entsprechend gebaute Form der Sulfoxylsäure, nämlich IXa entsteht; und es ergibt sich die Frage, ob H_2SO_3 , wenn man es aus Rongalit freimacht, ebenfalls die Struktur IXa besitzt. Wir wollen der Sulfoxylsäure von der Form IXa zur besseren Unterscheidung von den beiden anderen Formen im folgenden den Namen Schwefel(II)-hydroxyd geben.

Die Versuche⁴⁸⁾ über die Umsetzung zwischen Rongalit und schwefliger Säure ergaben nun, daß aus dem Rongalit mit H_2SO_3 in saurer Lösung, wie schon M. Bazlen⁴⁹⁾ gefunden hat, vor allem Natriumhyposulfit entsteht:



das ist also ein ganz anderes Ergebnis als beim Diäthylsulfoxylat (s. o.). In neutraler Lösung allerdings entsteht auch aus Rongalit und Bisulfit hauptsächlich Trithionat.

Besonders bemerkenswert ist aber die Reaktion zwischen Rongalit (bzw. seinen Spaltprodukten) und Thioschwefelsäure. Während sich die Sulfoxylsäure, wie sie bei der Verseifung von Diäthylsulfoxylat oder von Schwefeldichlorid gebildet wird (Schwefel(II)-hydroxyd), mit Thioschwefelsäure glatt zu Pentathionsäure kondensiert, liefert die Rongalitsulfoxylsäure mit $S_2O_3^{2-}$ hauptsächlich Schwefel, etwas schweflige Säure und nur vergleichsweise wenig Polythionsäuren; in neutraler und in alkalischer Lösung verläuft die Reaktion ziemlich langsam, und es entsteht Schwefelwasserstoff neben schwefliger Säure. Diese Umsetzungen können so gedeutet werden, daß die aus dem Rongalit entstandene Sulfoxylsäure zunächst durch die Thioschwefelsäure zu thioschwefliger Säure aufgeschwefelt wird:



$H_2S_2O_4$ kann dann in der verschiedensten Weise weiterreagieren (vgl. oben). In alkalischer Lösung verläuft der Zerfall in H_2S und SO_2 sehr rasch⁵⁰⁾:



^{46a)} M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 253, 310 [1947].

^{46b)} M. Goehring, W. Helbing u. J. Appel, Z. anorg. allg. Chem., 254, 185 [1947].

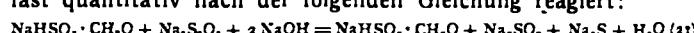
⁴⁷⁾ M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem., 253, 313 [1947].

⁴⁸⁾ Vgl. Anm. 47.

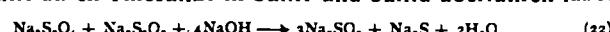
⁴⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1065 [1905].

⁵⁰⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 242, 422 [1939].

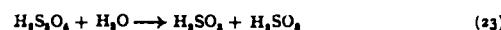
Dementsprechend fanden schon A. Binz u. E. Haberland⁵¹⁾, daß in alkalischem Medium bei 60° Rongalit mit Natriumthiosulfat fast quantitativ nach der folgenden Gleichung reagiert:



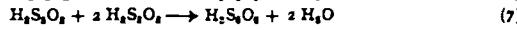
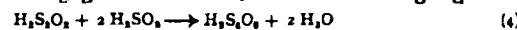
An die Anwesenheit von Formaldehyd ist diese Reaktion nicht gebunden; A. Binz u. W. Sondag⁵²⁾ zeigten, daß sich auch Natriumhyposulfit durch Thiosulfat in Sulfit und Sulfid überführen läßt:



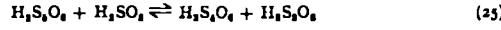
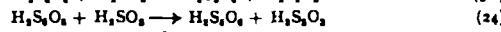
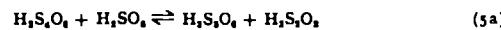
Diese Bruttoumsetzung kann man sich so zustandegekommen denken, daß Hyposulfit zunächst in Sulfoxylat und Sulfit gespalten wird:



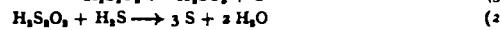
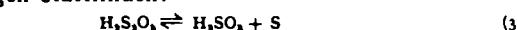
(Zu dieser Spaltung vgl. die Abschnitte über Kobaltsulfoxylat und über Natriumhyposulfit.) Der Sulfoxylat-Rest reagiert dann ganz analog dem Rongalit. Aus Hyposulfit muß sich demnach eine Molekel Sulfit mehr bilden als aus der äquivalenten Menge Rongalit. In saurer Lösung tritt der Zerfall der thioschwefligen Säure nach Gl. (1) zurück gegenüber den Kondensationsvorgängen:



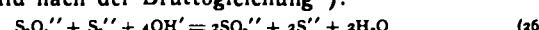
und deren Folgereaktionen



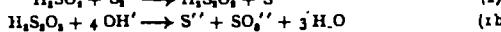
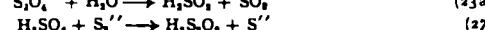
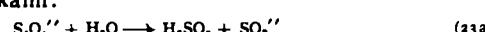
Bei kurzen Versuchszeiten läßt sich in stark sauren Lösungen tatsächlich $S_2O_3^{2-}$ nachweisen, das nach Gl. (7) entstehen sollte. Bei längeren Versuchszeiten muß Hexathionsäure nach Gl. (24) durch die schweflige Säure, die ja vom Reaktionsgemisch nach Gl. (20) immer nachgeliefert wird, zu $S_2O_3^{2-}$ abgebaut werden. Pentathionat-Ion wird seinerseits bei längeren Versuchszeiten und vor allem in weniger stark sauren Lösungen Tetrathionat und Trithionat liefern. Außerdem können sicherlich noch die folgenden Umsetzungen stattfinden:



Wenn man untersucht, wie sich die Reaktionsprodukte nach Art und Menge mit der Versuchsdauer und der Säurekonzentration der Lösung ändern, so ergibt sich ein der Theorie entsprechendes Bild. – Übrigens kann man die aus Rongalit abspaltbare Sulfoxylsäure außer mit Thioschwefelsäure auch mit kolloidalem Schwefel aufschwefeln. Ganz entsprechend reagiert Natriumhyposulfit mit Alkalipolysulfid nach der Bruttogleichung⁵³⁾:



die man zerlegen kann:



Während Schwefel(II)-hydroxyd (aus Diäthylsulfoxylat) mit Polythionsäuren nicht merklich reagiert, setzt sich H_2SO_3 aus Rongalit oder Hyposulfit mit Tetrathionat-Ion oder mit Pentathionat-Ion unter Bildung von Thioschwefelsäure und von schwefliger Säure um. Schwefelwasserstoff dagegen reagiert leicht mit Schwefel(II)-hydroxyd, während er unter vergleichbaren Bedingungen auf Rongalit nicht einwirkt.

Alle diese verschiedenen Umsetzungen lassen sich, wie uns scheint, am besten verstehen, wenn man annimmt, daß H_2SO_3 , wie es aus Rongalit bei der Verseifung gebildet wird, nicht die Konstitution eines Schwefel(II)-hydroxyds (Formel IX), sondern vielmehr die einer Sulfinsäure $HO-S=O$ (X) hat. Dann sollte

H

aber auch der Rongalit, aus dem diese „Sulfinsäure-Form“ der Sulfoxylsäure entsteht, nicht die Struktur eines Ester-Salzes der symmetrischen Sulfoxylsäure (IX) entsprechend Formel V haben, sondern die eines oxymethansulfinsauren Salzes (VI).

Wegen der schon früher erwähnten Bedenken gegen einen rein chemischen Konstitutionsbeweis war es angebracht, eine physikalische Methode zur Bestätigung dieser Auffassung von der Struktur des Rongalits heranzuziehen. Zu diesem Zweck wurde die Lage des Ka-Röntgenemissionsspektrums des Schwefels im Rongalit verglichen mit dem elementaren Schwefel, dem Schwefel

⁵¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 2030 [1920].

⁵²⁾ Ebenda 38, 3830 [1905].

⁵³⁾ A. Binz, ebenda 38, 2051 [1905].

in p-Toluolsulfinsäure und im Sulfoxylsäurepiperidid (d.h. einem Thioamin, also einem Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds⁵¹). Da die Lage der Linien in einem solchen Spektrum im wesentlichen durch die Bindungsart (Wertigkeit) des Schwefels bestimmt ist, ergab sich die Möglichkeit, den fraglichen Bindungszustand des Schwefels im Rongalit zu ermitteln. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß der Rongalit tatsächlich als ein Oxymethansulfinsäure-Derivat zu betrachten ist (Formel VI); denn das S-K-Dublett des Rongalits liegt nahe bei dem der Sulfinsäure; es ist gegenüber dem des Sulfoxylsäurepiperidids und dem des elementaren Schwefels so verschoben, wie man das für formal vierwertigen Schwefel zu erwarten hat.

Kobaltsulfoxylat. Als erstes sicher nachgewiesenes Salz von H_2SO_4 haben R. Scholder u. G. Denk⁵²) aus Kobalt-Ion und $Na_2S_2O_4$ Kobaltsulfoxylat dargestellt. Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich. Nach Scholder u. Denk handelt es sich um eine polymere Verbindung ($CoSO_4$)_n, vielleicht um einen Selbstkomplex. Kobaltsulfoxylat läßt sich verhältnismäßig leicht, schon durch Behandlung mit Mineralsäuren, in Kobaltsulfid überführen. Scholder u. Denk schließen aus diesem Verhalten, daß wahrscheinlich mindestens eine direkte Bindung von Kobalt an Schwefel vorliegt. Die dem Salz zugrundeliegende Säure wäre dann $HO-S-O$.



Auch die Form $O=S-H$ halten Scholder u. Denk für möglich.

Die Umsetzung der Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure einerseits und der Sulfinsäure-Form andererseits mit Thioschwefelsäure sollte gestatten, zu entscheiden, ob das Kobaltsulfoxylat das Salz einer Säure $HO-S=O$ oder der Säure $HO-S-OH$



ist. Ein Derivat des Schwefel(II)-hydroxyds, $S(OH)_2$, sollte mit Thioschwefelsäure Pentathionsäure liefern, ein Salz der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure – oder, wie Scholder u. Denk sagen, der Schwefelameisensäure – (X), müßte ähnlich reagieren wie Rongalit, der sich ja von dieser Säure ableitet. Versetzt man eine Rongalit-Lösung mit etwas Kobaltsulfat, so findet in der Kälte keine Reaktion statt, gießt man aber eine Thiosulfat-Lösung zu der neutralen oder schwach angesäuerten Flüssigkeit, so scheidet sich rasch Kobaltsulfid aus. Kobaltsulfoxylat verhält sich ganz ähnlich wie Rongalit. Läßt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Aufschlammung von frisch hergestelltem Kobaltsulfoxylat Natriumthiosulfat-Lösung fließen und schüttelt um, so entsteht nach kurzer Zeit schwarzes Kobaltsulfid. Diese Reaktion läßt sich ebenso wie die analoge Umsetzung des Rongalits recht gut erklären, wenn man annimmt, daß Kobaltsulfoxylat ein Derivat der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ist, die zunächst zu thioschwefriger Säure aufgeschwefelt wird [vgl. Gl. (20)]. $H_2S_2O_2$ kann dann in Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerfallen [Gl. (1)]. Ähnlich wie Rongalit reagiert auch Kobaltsulfoxylat mit überschüssiger schwefriger Säure; man erhält eine klare Lösung, die die Farbe des Kobalt(II)-Ions zeigt. Nach Scholder u. Denk entsteht nach dieser Umsetzung Hyposulfit-Ion. Ob in der Reaktionslösung auch Trithionat vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden⁵³); denn es ist nicht möglich, bei Gegenwart von Kobalt(II)-Ion die Analysenmethoden, die zur Bestimmung von $S_3O_6^-$ neben $S_2O_4^{2-}$ geeignet wären⁵⁴), durchzuführen.

Das Ergebnis, daß Kobaltsulfoxylat sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableitet, macht es verständlich, daß es ebenso wie Rongalit reduzierend und verkündend wirkt und nicht zu Oxydationsleistungen wie das Schwefel(II)-hydroxyd befähigt ist.

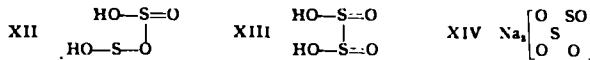
Natriumhyposulfid oder **Natriumdithionit**, $Na_2S_2O_4$, teilt mit dem Rongalit und dem Kobaltsulfoxylat die Eigenschaft, Kupfenfarbstoffe, z. B. Indigo, zu reduzieren. In alkalischerem Medium wird es sowohl durch Formaldehyd als auch durch Kobalt(II)-Salz gespalten:



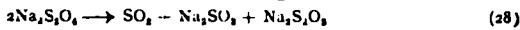
⁵¹) A. Faeßler u. M. Goehring, Naturwiss. 31, 567 [1943].
⁵²) Z. anorg. allg. Chem. 222, 17 [1935].
⁵³) M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 95.
⁵⁴) M. Goehring, Z. analyt. Chem., 128, 6 (1947).

Bei Anwesenheit von Formaldehyd wird Rongalit, bei Anwesenheit von Co(II)-Salz Kobaltsulfoxylat gebildet. Da diese beiden Stoffe sich von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure ableiten, darf man wohl annehmen, daß Hyposulfit primär in Sulfit und „Sulfinat“ zerfällt.

Für Hyposulfit sind mehrere Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden. $H_2S_2O_4$ könnte einerseits als ein gemischtes Anhydrid der schwefligen Säure und der Sulfoxylsäure [Schwefel(II)-hydroxyd-Form] aufgefaßt werden⁵⁵ entsprechend Formel XII, andererseits haben zuerst J. Meyer⁵⁶ u. C. Engler⁵⁷ eine Formel vorgeschlagen (XIII), nach der die beiden Schwefel-Atome direkt



miteinander verbunden wären. O. v. Deines u. G. Elstner⁵⁸) schließlich fassen $Na_2S_2O_4$ als Nebenvalenzverbindung (XIV) auf, in der ein O-Atom des Sulfat-Ions durch die Gruppe SO ersetzt ist; dafür schien ihnen vor allem zu sprechen, daß bei 190° $Na_2S_2O_4$ exotherm im Sinne der folgenden Gleichung zerfällt:

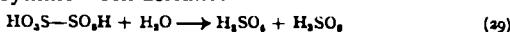


Diese Umsetzung soll über SO bzw. ein Dimeres davon als Zwischenprodukt verlaufen. R. Scholder u. G. Denk⁵⁹) haben darauf hingewiesen, daß diese Reaktion auch ohne die Annahme von intermediär entstehendem freiem SO befriedigend erklärt werden kann.

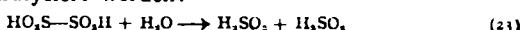
Von einer Verbindung der Struktur XII sollte man erwarten, daß sie in wässriger Lösung in Schwefel(II)-hydroxyd und schweflige Säure zerfällt. Rongalit und Kobaltsulfoxylat, die man mit Hilfe der Spaltung nach Gl. (23b) darstellen kann, sind aber nicht Abkömmlinge des Schwefel(II)-hydroxyds, sondern der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure; das spricht gegen Formel XII. Von einer Schwefelsauerstoffsäure der Konstitution XIII könnte man sich dagegen gut denken, daß sie in die Sulfinsäure $HO-S=O$



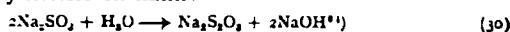
und schweflige Säure gespalten wird. Ebenso wie die Dithionsäure, in der sicher die beiden Schwefel-Atome direkt aneinander gebunden sind⁶⁰), in saurer Lösung in schweflige Säure und Schwefelsäure, d. h. unsymmetrisch zerfällt:



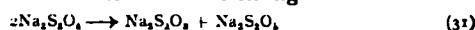
könnte dithionige Säure (Disulfinsäure) zu schwefriger Säure und Sulfinsäure hydrolysiert werden:



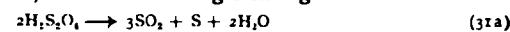
und die Sulfinsäure läßt sich dann durch Kobaltsalz oder durch Formaldehyd stabilisieren. Ohne Zusatz von Stabilisatoren ist die freie Sulfinsäure unbeständig. Nimmt man an, daß sie sich zu Thiosulfat polymerisieren kann:



so läßt sich zwangsläufig erklären, daß sich Natriumhyposulfit in wässriger Lösung entweder nach der Gleichung



oder, bei hoher H-Ionenkonzentration, wo die Thioschwefelsäure nicht mehr stabil ist, nach der Bruttogleichung



zersetzt.

Es wurde nun festgestellt⁶¹), daß Natriumhyposulfit auch mit schwefriger Säure ganz so reagiert, wie man es von einem Derivat der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure erwarten kann. Durch Zusatz von Bisulfit wird das Hyposulfit nämlich bis zu einem gewissen Grade stabilisiert, wahrscheinlich weil das Gleichgewicht



nach links verschoben wird; der größte Teil des Hyposulfits zerfällt aber auch in Gegenwart von HSO_3^- nach Gl. (28). Erst mit einem großen Überschuß an HSO_3^- (oder besser SO_3^{2-}) entsteht auch Trithionat. Mit Thioschwefelsäure setzt sich die dithionige Säure ebenfalls ähnlich wie Rongalit um (vgl. die oben erwähnten Versuche von A. Binz u. W. Sonnag⁶²).

⁵⁵) Vgl. K. Jellinek: Das Hydrosulfit I, Stuttgart 1911, S. 47.

⁵⁶) Z. anorg. allg. Chem. 34, 43 [1903].

⁵⁷) Ebenda 34, 61 [1903].

⁵⁸) Ebenda 191, 340 [1930].

⁵⁹) Ebenda 222, 48 [1935].

⁶⁰) Vgl. G. Hägg, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 327 [1932].

⁶¹) Vgl. R. Scholder u. G. Denk, Z. anorg. allg. Chem. 222, 53 [1935].

⁶²) M. Goehring, Habilitationsschrift, Halle 1943, S. 97.

⁶³) I. c.

Alle diese Umsetzungen des Hyposulfits deuten darauf hin, daß bei seiner Hydrolyse in wäßriger Lösung neben schwefliger Säure zunächst die gleiche Schwefelsauerstoffsäure entsteht, von der sich auch Rongalit und Kobaltsulfoxylat ableiten. Das läßt sich aber am besten verstehen, wenn man $H_2S_2O_4$ als echte dithionige Säure (Disulfinsäure⁶⁷) auffaßt. Inzwischen sind Raman-Messungen von A. Simon u. H. Küchler bekannt geworden, die ebenfalls zu dieser Auffassung führen⁶⁸). Als mögliche Konstitutionsformel wäre außerdem noch die der Nebenvalenzverbindung XIV in Betracht zu ziehen. Auch mit dieser Formel lassen sich die Umsetzungen des Hyposulfits deuten, wenn man annimmt, daß das bei der Zersetzung eines solchen Stoffes primär vielleicht entstehende Schwefelmonoxyd zu Sulfinsäure hydratisiert werden kann. Versuche mit Lösungen von Schwefelmonoxyd bzw. Polyschwefelmonoxyd nach P. W. Schenk⁶⁹) haben allerdings bisher keine Anhaltspunkte dafür geliefert⁶⁹.

Verbrennt man Schwefel mit Sauerstoff bei geringen Drucken nach den Angaben von P. W. Schenk, und leitet man die so entstehenden Gase in gekühlten Tetrachlorkohlenstoff ein, so erhält man eine Lösung, die auch nach dem Verteilen des mitgelösten SO_2 intensiv gelb aussieht. Eine solche Lösung enthält dann nach Basur Sanvija Rao⁷⁰) und nach P. W. Schenk⁷¹), deren Angaben durch unsere Beobachtungen bestätigt werden, verhältnismäßig hochmolekulare, sauerstoffarme Schwefeloxide (Polyschwefeloxide), die als Folgeprodukte von Schwefelmonoxyd betrachtet werden. Es zeigte sich, daß solche Lösungen, wenn man sie mit einer Lösung von Jodwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure schüttelt, Jod frei machen, u. zw. unter Bedingungen, bei denen eine Oxydation durch Luft keine Rolle spielt. Auf diese Weise konnten wir den „Oxydationswert“ von Polyschwefeloxid-Lösungen bestimmen. Vergleicht man die Mengen an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat, die bei der Hydrolyse durch Alkalilauge gebildet werden, mit dem Oxydationswert der Polyschwefeloxid-Lösungen, so zeigt sich, daß in Ameisensäure offenbar der gesamte Sauerstoff des Polyschwefeloxids auf HJ oxydierend wirkt. Das Polyschwefeloxid verhält sich also hierbei so, wie die thioschweflige Säure und wie das Schwefel(II)-hydroxyd; es unterscheidet sich dagegen von der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure, die dem Rongalit und den Dithioniten (Hyposulfiten) zugrunde liegt.

Schwefelhalogenide

Bei der Hydrolyse des Dischwefeldichlorids und des Schwefelchlorids in Gegenwart von schwefliger Säure oder von Thioschwefelsäure reagierten diese Halogenide ganz so, wie man es von dem Chlorid der thioschweflichen Säure bzw. des Schwefel(II)-hydroxyds erwarten sollte⁷²). Allerdings machen sich bei diesen Umsetzungen in geringem Umfange Nebenreaktionen bemerkbar⁷³), die darauf zurückzuführen sind, daß die Schwefelchloride keine völlig stabilen Verbindungen sind, SCl_2 unterliegt ja bereits bei Zimmertemperatur deutlich einem Zerfall im Sinne des Gleichgewichts:



S_2Cl_2 ist stabiler, doch weiß man aus seinem Verhalten bei der Destillation unter normalem Druck, daß es ebenfalls elementares Chlor abzuspalten vermag.

Ersetzt man das Chlor in den Schwefelhalogeniden durch anionisch edleres Halogen, so wird das Halogenid, wie man weiß, unbeständiger. Im System Schwefel-Brom ist daher nur noch eine definierte Verbindung, S_2Br_2 , mit Sicherheit bekannt⁷⁵), während es bekanntlich drei definierte Chloride (S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl) und sogar fünf Schwefelfluoride (S_2F_6 , SF_4 , SF_6 , S_2F_{10} , SF_6) gibt. Mit Jod scheint Schwefel überhaupt keine eigentliche chemische Verbindung mehr einzugehen. Das Element 85, das Ekajod, schließlich verbündet sich anscheinend wieder mit Schwefel⁷⁶), aber

⁷¹) Vgl. M. Bazlen, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1470 [1927].

⁷²) Vgl. diese Ztschr. 57, 106 [1944].

⁷³) Chemiker-Ztg. 67, 252 [1943].

⁷⁴) Vgl. K. D. Wiebusch, Dissert. Heidelberg 1948.

⁷⁵) I. c.

⁷⁶) Z. anorg. allg. Chem. 248, 297 [1941].

⁷⁷) M. Goehring u. H. Stamm, ebenda 250, 56 [1942]; M. Goehring, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 76, 742 [1943].

⁷⁸) E. Noack, Z. anorg. allg. Chem. 146, 247 [1925]; M. Goehring, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 742 [1943].

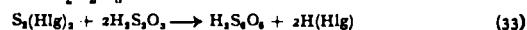
⁷⁹) Vgl. z. B. Abeggs Handbuch der anorg. Chem., Leipzig 1927 Bd. IV, 1. Hälfte, S. 300 usw.

⁸⁰) O. Ruff u. G. Winterfeld, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 2437 [1903].

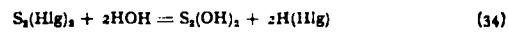
⁸¹) F. Straßmann, Naturwiss. 29, 494 [1941].

hier ist wohl sicher das Ekajod der positivere und der Schwefel der negativere Bestandteil; denn Ekajod soll mit Schwefelwasserstoff aus stark saurer Lösung fällbar sein⁷⁷). Erweitert man diese Betrachtung auf die Pseudohalogenide des Schwefels, so wird man auch hier einen Zusammenhang zwischen der Stabilität der Schwefel-Verbindung und der Stellung des darin enthaltenen Pseudohalogens in der Spannungsreihe der Anionen⁷⁸) vermuten dürfen. Wenn nun die oben erwähnten Nebenreaktionen, die die Schwefelchloride bei der Umsetzung mit H_2SO_3 bzw. mit $H_2S_2O_3$ zeigen, tatsächlich darauf beruhen, daß die Choride zum Zerfall – letzten Endes in die Elemente⁷⁹) – neigen, so ist mit den Nebenreaktionen erst recht zu rechnen, wenn man analoge Versuche mit dem Dischwefeldibromid und mit den Rhodaniden ausführt.

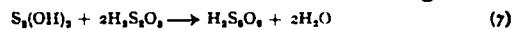
Zwar zeigte sich, daß die Umsetzung von Thioschwefelsäure mit Dischwefeldibromid oder -dirhodanid noch sehr ähnlich verläuft wie die mit S_2Cl_2 ; auch hier entstand als überwiegender Reaktionsprodukt Hexathionsäure, wenn man auf 1 Mol des Halogenids 2 Mole $H_2S_2O_3$ anwandte:



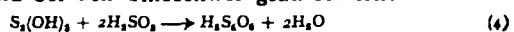
Diese Umsetzung verlief so schnell, daß die gegen Säure sehr empfindlichen Ausgangsstoffe kaum zu anderen Reaktionen Gelegenheit fanden, sofern das Molverhältnis der Ausgangsstoffe nicht von dem oben angegebenen (1 : 2) abwich. Wegen der völligen Analogie zu der entsprechenden Umsetzung der Alkylthiosulfate ist anzunehmen, daß auch hier zunächst freie thioschweflige Säure auftritt:



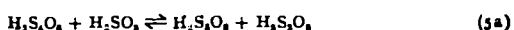
die dann ihrerseits mit der Thioschwefelsäure weiter reagiert:



Aber die Einwirkung von schwefliger Säure verläuft beim S_2Br_2 und beim $S_2(SCN)_2$ etwas anders als beim S_2Cl_2 . In saurer Lösung erhält man zwar auch hier als primäres und wesentliches Reaktionsprodukt Tetraethylsäure, analog wie beim S_2Cl_2 , bei den Dithioaminen und bei den Thioschwefligsäureestern:



und in weniger stark saurer Lösung wird diese Tetraethylsäure durch HSO_3^- bzw. durch SO_3^{2-} zu Trithionat und Thiosulfat abgebaut:



Während aber in neutraler Lösung aus S_2Cl_2 und überschüssigem Bisulfit äquivalente Mengen an Trithionat und Thiosulfat entstehen, liefern S_2Br_2 und $S_2(SCN)_2$ unter den gleichen Bedingungen weniger Trithionat als nach Gl. (5a) zu erwarten wäre; stattdessen findet man Sulfat und überschüssiges Thiosulfat. Diese Abweichungen erklären sich indessen leicht, wenn man berücksichtigt, daß eben S_2Br_2 und $S_2(SCN)_2$ in viel höherem Maße als S_2Cl_2 dazu neigen, in Schwefel und freies Halogen zu zerfallen. Der freie Schwefel wird dann im Reaktionsgemisch alsbald von der überschüssigen schwefligen Säure zu $H_2S_2O_3$ gebunden, während das Halogen bzw. Pseudohalogen einen anderen Teil der schwefligen Säure oxydiert.

Da SCl_2 unbeständiger ist als S_2Cl_2 , war zu vermuten, daß auch das Schwefeldirhodanid stärker zum Zerfall neigt als das Dischwefeldirhodanid. Tatsächlich treten bei der Umsetzung zwischen $S_2(SCN)_2$ und H_2SO_3 die Oxydationswirkungen des Rhodans noch stärker hervor als bei der entsprechenden Umsetzung des S_2Cl_2 , und die Trithionsäure-Bildung, die bei der Reaktion zwischen Schwefeldichlorid und schwefliger Säure Hauptreaktion ist, tritt hier stark zurück⁸⁰).

Das Schwefeldicyanid $S(CN)_2$ reagiert in vieler Hinsicht völlig anders als die echten Derivate des Schwefel(II)-hydroxyds [SCl_2 , S_2Cl_2 , $S_2(SCN)_2$, $S(NR)_2$, $S(OR)_2$]. Es vermag zwar Jodwasserstoff, nicht aber – wie jene – Stickstoffwasserstoffsäure zu oxydieren. Schwefeldicyanid reagiert also mit H_2SO_3 weder wie ein Schwefel(II)-hydroxyd-Derivat noch im Sinne eines Zerfalls im Schwefel und Dicyan. Offenbar gehört Schwefeldicyanid einer anderen

⁷⁷) D. R. Corson, K. R. McKenzie u. E. Segré, Physic. Rev. 57, 1087 [1940].

⁷⁸) L. Birckenbach u. K. Kellermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 786 [1925].

⁷⁹) Nach den Untersuchungen von M. Trautz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 110 [1929], muß man auch mit der Bildung von Polyschwefelhalogeniden rechnen.

⁸⁰) M. Goehring, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 75, 748 [1943].

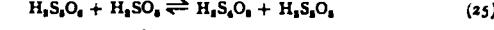
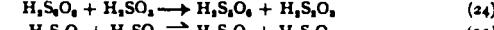
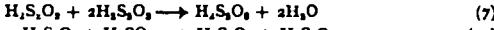
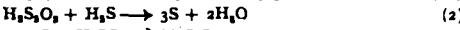
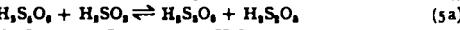
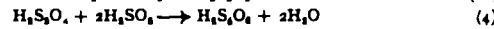
Stoffklasse an als SCl_2 und $\text{S}(\text{SCN})_2$. Schon seine Bildungsweise (aus Rhodan und Quecksilbercyanid⁸¹⁾ wie auch sein Verhalten gegen alkoholische Kalilauge⁸²⁾ ließen ja das sog. Schwefeldicyanid als gemischtes Pseudothalogen erscheinen. Vermutlich ist in dieser Substanz, die man besser mit Birkenbach u. Hultner (I.c.) als Rhodancyan bezeichnen sollte, die Cyan-Gruppe gar nicht an den Schwefel der Rhodan-Gruppe gebunden.

Die niederen Schwefelsauerstoffsäuren als Zwischenstoffe bei sonstigen Umsetzungen der Schwefel-Chemie

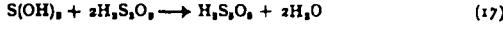
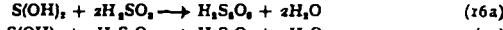
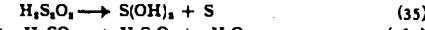
Wir haben bereits gesehen, daß manche Umsetzungen von Schwefel-Verbindungen sich zwangsläufig verstehen lassen, wenn man die Reaktionen der niederen Schwefelsauerstoffsäuren kennt, auf die man die betreffenden Schwefel-Verbindungen zurückführen kann, und wenn man bei Umsetzungen solcher Verbindungen diese Sauerstoffsäuren als Zwischenprodukte annimmt. Daß sich so auch für verhältnismäßig kompliziert erscheinende Reaktionen eine Deutung ergibt, sei am Beispiel der Wackenroderschen Umsetzung gezeigt⁸³⁾.

Bringt man Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Schwefel-Dioxyd in wäßriger Lösung zusammen, so erhält man als Hauptprodukt bei geeigneter Arbeitsweise die Reihe der homologen Polythionsäuren, $\text{H}_x\text{S}_x\text{O}_x$ ($x = 3$ bis 6), u.zw. in einem gegenseitigen Mengenverhältnis, das stark von den Versuchsbedingungen abhängt, wobei aber die Tetrathionsäure offensichtlich bevorzugt ist; außerdem entsteht Schwefel und, besonders in schwach saurem Medium, Thioschwefelsäure. Eine solche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in überschüssige wäßrige schwefelige Säure hergestellte Lösung beschrieb als erster H. Wackenroder 1846⁸⁴⁾; man spricht deshalb von der Wackenroderschen Flüssigkeit und von der Wackenroderschen Umsetzung. Über den Mechanismus dieser Reaktion ist viel gearbeitet worden⁸⁵⁾.

Es ist ohne weiteres klar, daß der Weg von H_2S und H_2SO_3 zu den Polythionsäuren über Zwischenreaktionen und Zwischenstoffe führen muß. Dabei dürfte es sich hauptsächlich um folgende Teilreaktionen handeln, die neben- oder nacheinander verlaufen:



Daneben könnten noch folgende Umsetzungen in untergeordnetem Maße stattfinden:



Wir möchten glauben, daß solche Reaktionen auch eine Rolle spielen beim Übergang von Thioschwefelsäure in Polythionsäuren, einer Reaktion, die sich nach Raschig durch Arsen- oder Antimon-Verbindungen katalytisch in Richtung auf die Pentathionsäure lenken läßt⁸⁶⁾. Auch der Zerfall der Polythionsäuren in alkalischer und in neutraler Lösung führt über niedere Schwefelsauerstoffsäuren, $\text{S}(\text{OH})_2$, als Zwischenstoffe. Bei der spontanen Zersetzung von Tetrathionat-Ion und von Pentathionat-Ion konnte $\text{S}(\text{OH})_2$ nachgewiesen und als Sulfoxylsäuredipiperidid isoliert werden (vgl. Gl. 17a). ⁸⁷⁾

Bei vielen dieser Umsetzungen tritt Schwefel in statu nascendi auf, der viel reaktionsfähiger ist als die gewöhnliche S_8 -Molekel. Der Gedanke liegt nahe, daß das Schwefel-Atom, dessen Valenzelektronenschale nur sechs Elektronen enthält, seine Oktettlücke u. a. dadurch schließen kann, daß es die Bestandteile des Wassers anlagert. Wenn zwei Moleküle dieses „Schwefelhydrats“ sich dann disproportionieren:



so hätte man insges. eine Umsetzung von Schwefel mit Wasser, wie man sie von der disproportionierenden Hydrolyse zahlreicher Nichtmetalle kennt. Leider gibt es keine Säurechloride, -amide oder -ester des hypothetischen

⁸¹⁾ E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. 419, 217 [1919].

⁸²⁾ L. Birkenbach u. K. Hultner, Z. anorg. allg. Chem. 190, 7 [1930].

⁸³⁾ Vgl. z. B. H. Stamm, Chemiker-Ztg. 66, 560 [1942].

⁸⁴⁾ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 97, 272 [1846].

⁸⁵⁾ Vgl. z. B. Arbeiten von H. Debus, O. v. Deines, W. Feld, F. Förster und seiner Schule. Ch. J. Hansen, A. Kurtenacker, F. Raschig, E. H. Riesenberg, H. Stamm u. M. Goehring.

⁸⁶⁾ Vgl. z. B. F. Raschig: Schwefel- und Stickstoffstudien. Leipzig-Berlin 1924, S. 273ff.

⁸⁷⁾ M. Goehring, W. Helbling, u. J. Appel, Z. anorg. allg. Chem., 254, 185 [1947].

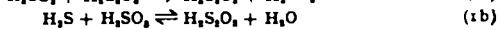
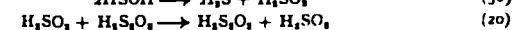
Schwefelhydrats, bei deren Hydrolyse man analog zu unseren Versuchen mit den entsprechenden Derivaten von H_2SO_4 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ die Reaktionen des HSOH studieren könnte. Aber es sind Organosubstitutionsprodukte bekannt, z. B. das Phenylschwefelchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SCl}$, das als Säurechlorid der Phenylsulfinsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SOH}$ reagiert. Bei der Hydrolyse des Phenylschwefelchlorids erhielt H. Lecher⁸⁸⁾ Diphenyldisulfid und das Natriumsalz der Phenylsulfinsäure. Lecher nimmt — wie wir glauben mit Recht — an, daß die Umsetzung über Phenylsulfinsäure als Zwischenprodukt verläuft:



Diese Sulfensäure erleidet dann eine Disproportionierung analog unserer Gl. (36) für den Grundkörper:



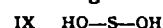
Durch Kondensation einer weiteren Moleköl Sulfensäure mit dem nach Gl. (38) entstandenen Thiophenol soll dann das Disulfid gebildet werden. Die Disproportionierung einer Sulfensäure nach Gl. (38) wird auch als ein wesentliches Glied im Ablauf der Spaltung von Diphenyldisulfid durch Alkali angesehen⁸⁹⁾ sowie als eine Teilreaktion bei der Zersetzung der Phenylthioschwefelsäure⁹⁰⁾. Gerade die zuletzt erwähnte Reaktion deutet vielleicht darauf hin, daß auch die Spaltung der Thioschwefelsäure analog der der Phenylthioschwefelsäure verläuft, d. h. über den Grundkörper HSOH :



Polythionsäuren und Schwefel, die beim Thiosulfat-Zerfall auftreten, könnten dann Folgeprodukte der thioschwefeligen Säure sein. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß auch für diese Hypothese vom Ablauf der Thiosulfat-Spaltung experimentelle Beweise noch ausstehen⁹¹⁾. Es wird lohnend sein, die Zersetzung der Thioschwefelsäure erneut zu untersuchen.

Koordinationszahl, Symmetrie und Reaktionsvermögen bei Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Die Tatsache, daß es zwei verschiedene Formen der Sulfoxylsäure gibt, von denen die eine Jodwasserstoff oxydiert, die andere Jod reduziert, ist auffallend genug, um zum Nachdenken über die mögliche Ursache dieser Erscheinung anzuregen. Wir hatten weiter oben als wahrscheinliche Erklärung für den Unterschied der Reaktionsweise der beiden Gruppen von Sulfoxylsäure-Derivaten eine Verschiedenheit in der Struktur des Grundkörpers im Sinne der folgenden Symbole angenommen:



bzw.

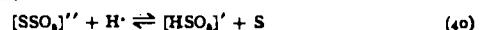


H

Wie man sieht hat der Schwefel in den Formeln IX und IXa die Koordinationszahl 2, in den Formeln X und Xa die Koordinationszahl 3.

Nun sind im allg. Schwefel-Verbindungen, in denen der Schwefel diese Koordinationszahlen (Ko.Z.) hat, nicht besonders stabil; wesentlich beständiger sind jedenfalls Substanzen, in denen der Schwefel die Ko.Z. 4 hat, einerseits und der elementare Schwefel, besonders in Form des sehr symmetrischen S_8 -Ringes, andererseits. Damit hängt es zusammen, daß z. B. das Sulfit-Ion so reaktionsfreudig ist: das zentrale Schwefel-Atom darin sucht durch Aufnahme geeigneter Liganden wie H, O, S, Se, (NO_3), die Ko.Z. 4 zu erreichen. So erklärt es sich zwangsläufig, daß primäre Sulfite wie etwa das NaHSO_3 gegen Methylorange neutral reagieren; der Wasserstoff ist darin eben komplex gebunden: $\text{Na}[\text{HSO}_3]$. Aus der Chemie der niederen Phosphorsauerstoffsäuren sind analoge Erscheinungen ja ganz bekannt.

Die gewöhnliche „Zersetzung“ der Thioschwefelsäure ist dementsprechend in ihrem ersten Schritt als eine Ligandenaustauschreaktion aufzufassen:



die natürlich umso schneller von links nach rechts verläuft, je höher die H^+ -Konzentration ist. Beim analogen Selenosulfat-Ion $[\text{SeSO}_3]''$ geht der Austausch des Se gegen H^+ viel leichter vorstatten; dagegen ist der Sauerstoff in dem hochsymmetrischen Sulfat-Ion unter entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht gegen H^+ vertauschbar. Dem Sulfat-Ion steht an Stabilität das Fluorsulfonat-Ion $[\text{FSO}_3]'$ am nächsten, vielleicht weil das F

⁸⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 410 [1925].

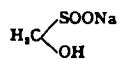
⁸⁹⁾ E. Fromm, ebenda 41, 3403 [1908]; vgl. a. A. Schöberl u. H. Eck, Liebigs Ann. Chem. 522, 97 [1936].

⁹⁰⁾ P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1330 [1930].

⁹¹⁾ Ja. I. Silbermann, J. Chim. gen. (russ.) 10 (72), 1257 [1940], hat Überlegungen angestellt, bei denen der Verbindung H_2SO eine wesentliche Rolle im Ablauf der Wackenroderschen Umsetzung zugeschrieben wird.

darin sich in der Größe nicht sehr vom O unterscheidet. Unter den hier betrachteten Ionen mit koordinativ gesättigtem Schwefel sind also die am meisten symmetrischen gleichzeitig die stabilsten. Von den zugehörigen freien Säuren sind nur die Schwefelsäure die Fluorsulfinsäure isolierbar.

Sieht man die Dinge so an, so läßt sich das Verhalten der Sulfinsäure-Form der Sulfoxylsäure gegen Sauerstoff oder gegen oxydierende Stoffe sowie gegen reaktionsfähigen Schwefel beschreiben als das „Streben“ nach der Ko.Z. 4. Bei der Anlagerung von Sauerstoff würde als erstes Reaktionsprodukt Bisulfit-Ion zu erwarten sein, das dann natürlich noch weiter reagieren kann zum symmetrischen Sulfat-Ion; die Anlagerung von Schwefel an HSOOH liefert, wie oben gesagt worden ist, in ganz analoger Reaktion thioschweflige Säure, wobei sich vermutlich die zuerst entstehende unsymmetrische Form von $H_2S_2O_3$ in eine isomere umlagern kann. Der Rongalit, das Formaldehyd-Additionsprodukt von HSOOH, hat die Konstitution



(vgl. oben); auch hierin hat der Schwefel die Ko.Z. 3, und dementsprechend ist die Verbindung empfindlich gegen Oxydationsmittel, im Gegensatz zum Formaldehydbisulfit $H_2C-\text{SO}_3\text{Na}$ mit seinem koordinativ gesättigten Schwefel-Atom.



Die Schwefel(II)-hydroxyd-Form der Sulfoxylsäure und andere Verbindungen, in denen der Schwefel die Ko.Z. 2 hat, z.B. die thioschweflige Säure, stabilisieren sich nach unseren Versuchen, indem sie — letzten Endes — in elementaren Schwefel übergehen. Hier wird also der besonders stabile S_8 -Ring angestrebt; infolgedessen wirken diese Substanzen oxydierend. Die Bildung von Polythionat-Ion aus Bisulfit und S(OH)_2 bzw. $\text{S}_2(\text{OH})_2$, ist einerseits aufzufassen als ein erster Schritt auf dem Wege zur Verkettung von S-Atomen wie im elementaren Schwefel; diese Reaktion wird andererseits noch begünstigt durch die Tendenz $[\text{HSO}_3^-]$ zur Aufnahme von S an Stelle von H⁺ (Gl. (40)).

Der Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Reaktionsvermögen, wie wir ihn bei den zwei Formen der Sulfoxylsäure festgestellt haben, scheint auch sonst in der Schwefel-Chemie von wesentlicher Bedeutung zu sein. Es ist z. B. bekannt¹²⁾, daß SO_3 (Ko.Z. 2) auf Jodwasserstoff oxydierend wirkt, während SO_3'' (Ko.Z. 3) und HSO_3' (Ko.Z. 4) bekanntlich Jod reduzieren. Derivate von Sulfensäuren (Ko.Z. 2) sind starke Oxydationsmittel¹³⁾, während Organosulfinsäuren (Ko.Z. 3) oxydierbar sind.

Eingeg. 22. August 1944.

[A 12].

¹¹⁾ Vgl. die Versuche von J. Voithard, Liebigs Ann. Chem. 242, 93 [1887].

¹²⁾ Siehe z. B. A. Gutmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2821 [1907]; 41, 1651 [1908]; 48, 1162 [1915].

Beitrag zur Kenntnis der Hefephosphatide

I. Mitteilung

Von Prof. Dr. Dr. W. DIEMAIR und Dr. J. KOCH.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.*)

Die raschwüchsige Torula-Hefe (*torula utilis*) vermag, unter besonderen Bedingungen gezüchtet, größere Mengen Fett zu produzieren und in ihrem Zelleib zu speichern. Hierbei versteht man unter Fett nicht nur die Neutralfette, sondern alle Stoffe, die unter der Bezeichnung „Lipoide“ zusammengefaßt werden. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierten nur die in biologischem Material meist in Form von Symplexen vorkommenden Lipoide, von denen wiederum den Phosphatiden eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde, da ihnen im tierischen Organismus eine größere Bedeutung zukommen dürfte, als man bisher angenommen hat. Die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften der Phosphatide machen sie zum Mittler zwischen wäßrigen und fettigen Systemen; sie steuern die Durchlässigkeit der Zellwände, und ihre Fähigkeit Symplexe zu bilden, läßt sie eine „Vehikelfunktion“ ausüben, durch die Kohlenhydrate und Eiweißstoffe und auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Phosphatide auch Fettsäuren transportiert werden. Da die Trockenhefe wegen ihres Fett- und Eiweißgehaltes für die menschliche Ernährung herangezogen wird, erschien es von Bedeutung, den Phosphatid-Anteil der *torula utilis* näher zu studieren und auf das Vorkommen von Phosphatidsäuren zu achten, um einen Beitrag zur Aufklärung des Fettstoffwechsels in der Hefe zu liefern. Für pflanzliches Material wurde bereits von A. Ch. Chibnall und H. J. Channon¹⁾ sowie H. J. Channon und C. A. M. Foster²⁾ die Anwesenheit von Phosphatidsäuren nachgewiesen und die Vermutung ausgesprochen, daß sie intermediäre Stoffwechselprodukte der Phosphatid-Biosynthese darstellen. Th. Wagner-Jauregg und H. Arnold³⁾ konnten zeigen, daß die Phosphatidsäuren ebenso wie die Phosphatide mit Eiweißstoffen Symplexe zu bilden vermögen, die durch verschiedene Bindungsarten zusammengehalten eine unterschiedliche Stabilität gegen chemische Eingriffe besitzen. Neben den echten Symplexen, die salzartige, koordinationsartige und kovalenzartige Verbindungen darstellen, kennt man noch Pseudosymplexe, die durch apolare Gruppen kohäsionsartige Bindungen aufweisen⁴⁾.

Um eine erfolgreiche Isolierung der Phosphatide aus Trockenhefe durchführen zu können, war zunächst das geeignete

Mittel zur Spaltung der Symplexe zu ermitteln, zumal in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten⁵⁾ darauf hingewiesen wurde, daß Lipoide aus biologischem Material mit den üblichen Fettlösungsmittern nicht quantitativ erfaßt werden können. Nach R. Kuhn⁶⁾ lassen sich Symplexe durch Invertseifen oder nach Th. Wagner-Jauregg und E. Helmert⁷⁾ durch alkalische Harnstoff-Lösung spalten. Eine Behandlung der Trockenhefe mit 10%iger Zephiron-Lösung oder 2%iger Natronlauge mit 30% Harnstoff führte jedoch bei anschließender Methanol- oder Ätherextraktion zu keiner befriedigenden Ausbeute an Hefephosphatid.

R. Reichert⁸⁾ hat eine Vorschrift zur quantitativen Bestimmung der Gesamtlipoide von Naturstoffen veröffentlicht, die eine Spaltung der Lipoproteide mit 90%igem Methanol vorsieht, eine Methode, die auch von K. Dirr und O. v. Soden⁹⁾ mit Erfolg angewandt wurde. Nach dem Abdampfen des Alkohols wird das Lipoid aus dem Rückstand mit Äther erschöpfend extrahiert. Diese Angaben wurden an Trockenhefe „Toq“ überprüft und können bestätigt werden, was vermuten läßt, daß das Hefe-Lipoproteid als Pseudosymplex vorliegt und durch die Alkohol-Behandlung die schwarm-artig angelagerten Komponenten getrennt werden.

Zur Isolierung des Hefe-Phosphatids läßt sich diese Methode vereinfachen. Man dampft das Methanol nicht ab, sondern trennt es nach erschöpfender Extraktion im Soxhlet von der Hefe, die mit Äther extrahiert wird und erhält aus 100 g mit Methanol extrahierter Hefe einen Äther-Rückstand von 0,5774 g. Dieses ätherlösliche Produkt ist nicht durch Aceton oder Methylacetat fällbar und daher nicht als Phosphatid zu bezeichnen. Das Hefephosphatid geht demnach vollständig in den Methanolextrakt über, der nach dem Lösen in kaltem Äther und Fällen mit Aceton ein P:N-Verhältnis von 1:1,40 bis 1,62, je nach Art der Trockenhefe, zeigt. Bereits K. Dirr und O. v. Soden wiesen darauf hin, daß die Lipoid-Fraktion der Hefen am stärksten auf Änderungen in den Züchtungsbedingungen anspricht. Da das Extrahieren der Hefe im Soxhlet einerseits zeitraubend ist und andererseits eine genügend große Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurde ein zweimaliges Kochen mit Methanol unter kräftigem Rühren für ausreichend gefunden, um eine genügende Aus-

*) Die Arbeit wurde im Herbst 1944 abgeschlossen.

¹⁾ Biochemic. J. 21, 225, 233, 479, 1112 [1927].

²⁾ Biochemic. J. 28, 853 [1934].

³⁾ Biochem. Z. 299, 274 [1938]; Th. Wagner-Jauregg u. E. Helmert, Biochem. Z. 315, 53 [1943].

⁴⁾ Siehe „Die Methoden der Fermentforschung“, Bamann-Myrbäck, Bd. I, 432 [1940].

⁵⁾ A. Schloemer u. K. Rauch, Z. Unters. Lebensmittel, 83, 289 [1942]; A. Schloemer, ebenda 83, 305 [1942]; J. Großfeld, ebenda 83, 322 [1942].

⁶⁾ R. Kuhn u. H. J. Bielig, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 1080 [1940].

⁷⁾ Helv. Chim. Acta 27, 961 [1944].

⁸⁾ Biochem. Z. 318, 263 [1942].