

erscheinen ^[65]; ein exakter Nachweis dieser Gruppierung steht aber noch aus und dürfte auch schwierig zu führen sein.

3.5. Abbruchreaktion

Nach den bisherigen Ergebnissen tritt bei der Polymerisation von Trioxan in Substanz in Abwesenheit von reaktiven Verunreinigungen kein Abbruch auf,

[65] H. D. Hermann, unveröffentlichte Versuche.

d.h. es liegen „lebende“ Polyoxymethylen-Kationen vor. Als Beweis hierfür kann man u.a. heranziehen, daß die Hydridwanderung nach vollständigem Umsatz im fertigen Polymeren selbst noch nach mehreren Stunden beobachtet werden kann.

Unser herzlicher Dank gilt den Herren Dr. K. H. Burg, Dr. K. H. Häfner, Dr. K. Küllmar † und Dr. C. Schott für jahrelange gute Zusammenarbeit.

Eingegangen am 5. Dezember 1966 [A 582]

Zur Chemie der Bunesalze

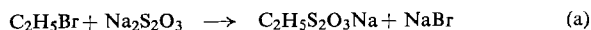
VON H. DISTLER ^[*]

Bunesalze lassen sich nicht nur aus Alkylhalogeniden und Natriumthiosulfat, sondern auch aus Verbindungen mit aktivierten Mehrfachbindungen und Natriumthiosulfat gewinnen. Die mit der neuen Methode dargestellten Bunesalze erleiden im Gegensatz zu bisherigen Beobachtungen eine alkalische Spaltung zu den ungesättigten Ausgangsverbindungen und Natriumthiosulfat. Diese Reaktion findet Anwendung bei der Fixierung ungesättigter Verbindungen, z.B. auf Cellulose. Es werden außerdem andere Reaktionen und biologische Eigenschaften der Bunesalze behandelt.

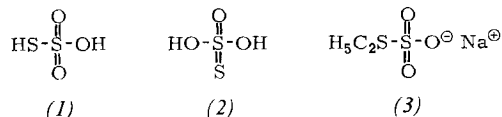
1. Einführung

Alkali-S-alkylthiosulfate und -S-arylthiosulfate werden als „Bunesalze“ bezeichnet. Seit der ersten Darstellung des Natrium-S-äthylthiosulfats ^[1] durch Bunte (1874) sind zahlreiche Arbeiten erschienen ^[2], welche sich mit der Chemie dieser Stoffklasse auseinandersetzen.

Bunte ging es bei der Synthese des Natrium-S-äthylthiosulfats, das er durch Erhitzen einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung mit Äthylbromid erhielt,



in erster Linie um einen eindeutigen Beweis der damals noch recht unsicheren Konstitution der Thioschwefelsäure. Von den möglichen isomeren Formen



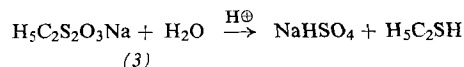
(1) und (2) konnte auf Grund der Synthese des Natrium-S-äthylthiosulfats und dessen chemischen Verhaltens nur ein Derivat der Struktur (1) in Betracht

[*] Dr. H. Distler
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.
Oxyd-Abteilung
67 Ludwigshafen/Rhein

[1] H. Bunte, Chem. Ber. 7, 646 (1874).

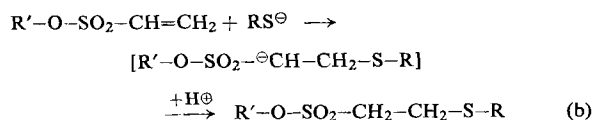
[2] B. Milligan u. J. M. Swan, Rev. pure appl. Chem. 12, Nr. 6, S. 72 (1962).

gezogen werden. Dafür sprach vor allem auch Bunes Beobachtung, daß sich das Natrium-S-äthylthiosulfat bei der sauren Hydrolyse in Äthylthiol überführen ließ.



Die Struktur (3) wurde durch eine Reihe von Synthesen und Folgereaktionen erhärtet. UV-^[3], Raman- und IR-Messungen ^[4,108] stehen ebenfalls in Einklang mit dieser Struktur.

Im Thiosulfation sollten unterschiedliche nucleophile Zentren vorliegen, wobei die höhere Nucleophilie am Schwefelatom erwartet werden muß. Eine experimentelle Prüfung dieser Vorstellung schien uns angezeigt, weil bekanntermaßen viele nucleophile Agentien – z.B. Thiolat – sich glatt an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen – z.B. Vinylsulfonsäurederivate – anlagern (Gl. (b)) ^[5].

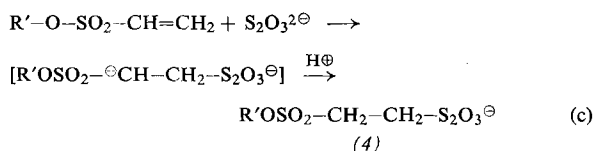


Bei der Addition von Thiosulfationen beobachteten wir im allgemeinen einen glatten und sehr guten Umsatz, wobei wir nach Gl. (c) aus Wasser gut kristallisierende Bunesalze (4) erhielten. Die hier gefundenen

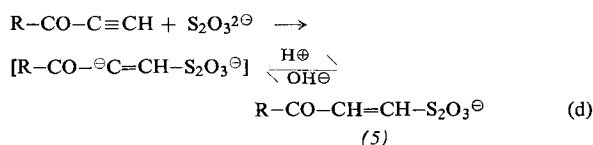
[3] H. Ley u. E. König, Z. physik. Chem. B 41, 379 (1938).

[4] A. Simon u. D. Kunath, Chem. Ber. 96, 157 (1963).

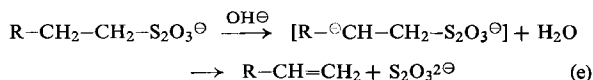
[5] H. Distler, Angew. Chem. 77, 291 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 300 (1965).



Bedingungen wurden in der Folge auf andere Verbindungen mit aktivierter Doppelbindung übertragen, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Derivate sowie Vinylmethylketon. Kerber und Starnick^[6], welche die direkte Anlagerung von Natriumthiosulfat an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen unabhängig von uns studierten und zu gleichen Ergebnissen kamen, dehnten diese Methode schließlich auch auf Verbindungen mit aktivierten Dreifachbindungen aus, wobei Bunesalze (5) mit CC-Doppelbindung entstehen.



Beim Studium des reaktiven Verhaltens von Bunesalzen, die durch direkte Anlagerung von Thiosulfat an aktivierte Mehrfachbindungen zugänglich sind, überraschte die Spaltung im wäßrig-alkalischen Milieu. Während bei der sauren Hydrolyse der Bunesalze Thiole entstehen^[1], sollen sich beim alkalischen Abbau Natriumsulfat^[7,8], Alkylsulfensäuren, Alkylsulfinsäuren, Disulfide, Thiocarbonsäuren^[9,10] usw. bilden. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß Bunesalze, die man durch direkte Anlagerung von Thiosulfat an aktivierte Mehrfachbindungen erhalten hat, mit wäßrigen Alkalien wieder in die ungesättigten Ausgangs-



verbindungen übergehen. Dieses Verhalten ist besonders interessant und bedeutungsvoll für die Fixierung ungesättigter Verbindungen auf Fasern, z.B. Cellulose.

2. Darstellungsmethoden von Bunesalzen

a) Bunesalze aus Alkylhalogeniden und Alkalithiosulfat

Die ursprüngliche Synthesemethode^[11] für Natrium-S-alkylthiosulfate besteht in der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung bei erhöhter Temperatur (etwa nach Gl. (f)).



[6] R. Kerber u. J. Starnick, Tetrahedron Letters 1966, 3007.

[7] A. Gutmann, Chem. Ber. 40, 2818 (1907).

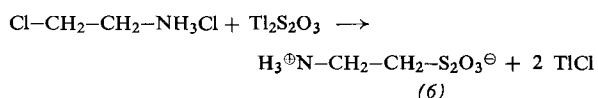
[8] A. Gutmann, Z. analyt. Chem. 66, 225 (1910).

[9] T. S. Price u. D. F. Twiss, J. chem. Soc. (London) 93, 1395 (1908).

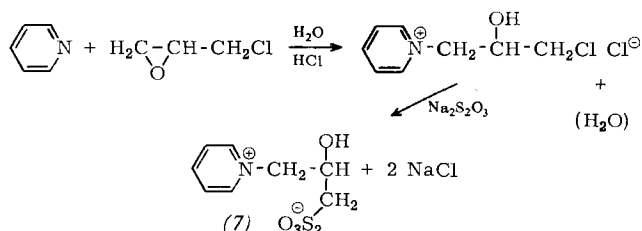
[10] T. S. Price u. D. F. Twiss, Chem. Ber. 41, 4375 (1908).

Dieser Methode bediente man sich sehr häufig (siehe^[1,2,11-18]) und dehnte sie auch auf sekundäre Alkylhalogenide aus^[13,19,20-22]. Tertiäre Alkylhalogenide reagieren offenbar nicht mit Natriumthiosulfat. Anstelle von Natriumthiosulfat verwendeten Lecher und Hardy^[23] mit Vorteil Thallium(I)-thiosulfat, weil das entstehende schwer lösliche Thalliumchlorid die Isolierung der leicht löslichen Bunesalze erleichtert.

Auch Alkylhalogenide RX mit sehr vielfältig substituierten Resten R setzen sich im allgemeinen ohne Nebenreaktionen mit Natriumthiosulfat um. Beispielsweise lassen sich Alkylhalogenide, die außerdem noch primäre^[23-27], sekundäre^[22,28] oder tertiäre Aminogruppen^[16,20,22,23,27] enthalten, in Bunesalze überführen. Diese können manchmal auch als innere Salze (6) isoliert werden^[160].



Betainartige Verbindungen (7) kann man auch aus Pyridin, Chlorepoxypropan und Natriumthiosulfat erhalten^[29].



[11] W. Spring u. E. Legros, Chem. Ber. 15, 1938 (1882).

[12] D. T. Gibson, J. chem. Soc. (London) 1930, 12.

[13] R. H. Baker u. C. Barkenbus, J. Amer. chem. Soc. 58, 262 (1936).

[14] H. E. Westlake u. G. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. 63, 658 (1941).

[15] U. Weiss u. S. Sokol, J. Amer. chem. Soc. 72, 1687 (1950).

[16] D. A. Peak u. T. J. Watkins, J. chem. Soc. (London) 1951, 3292.

[17] Z. El Heweki u. E. Taeger, J. prakt. Chem. 7, 191 (1958).

[18] B. Milligan u. J. M. Swan, J. chem. Soc. (London) 1961, 1194.

[19] B. Milligan u. J. M. Swan, J. chem. Soc. (London) 1961, 5552.

[20] H. Brettschneider u. W. Sachsenmaier, Mh. Chem. 84, 619 (1953).

[21] S. Ose u. Y. Yoshimura, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 77, 730 (1957); Chem. Abstr. 51, 17856 (1957).

[22] K. Koczka u. G. Fodor, Acta chim. Acad. Sci. hung. 13, 89 (1957); Chem. Abstr. 52, 12845 (1958).

[23] H. Z. Lecher u. E. M. Hardy, J. org. Chemistry 20, 475 (1955).

[24] D. H. Ball, J. M. Williams u. L. Long, J. org. Chemistry 28, 1589 (1963).

[25] D. L. Klaymann u. W. F. Gilmore, J. med. Chemistry 7, Nr. 6, S. 823 (1964).

[26] P. Schlack, Dtsch. Pat.-Anm. K 7123/12 o (23. Dez. 1944), Kunstseidefabrik Bobingen.

[27] H. Brettschneider, Österr. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl. S.-B. Abt. IIB 159, 372 (1950); Chem. Abstr. 47, 6860 (1953).

[28] P. Schlack, DBP. 869006 (2. März 1953); Chem. Abstr. 48, 11485 (1954).

[29] W. Gündel, DAS 1205973 (2. Febr. 1963), Dehydag.

Auch halogenierte Fettsäureabkömmlinge von Aminen^[15, 30, 31] sind der gleichen Umsetzung fähig. Besonders eingehend wurde diese Substanzklasse in Verbindung mit der Synthese der Thioctsäure (Liponsäure)^[32–35] sowie der Synthese der dazu notwendigen Zwischenprodukte^[36–39], bearbeitet. Thiosulfatgruppen tragende Farbstoffe, welche vielfältig substituiert sein können, werden im technischen Maßstab hergestellt^[40–60]. Bei mehrfach chlorierten Kohlenwasserstoffen sollen nur endständige Halogenatome mit Natriumthiosulfat reagieren^[61]. Chlorierte Äther^[62–65] und Thioäther^[66, 67] sowie verschiedenartig substituierte Benzylhalogenide^[68, 69] setzen sich gleichfalls unter den klassischen Bedingungen der Bunesalz-Synthese um.

Das Alkylhalogenid wird mit wäßriger Natriumthiosulfatlösung meist in Gegenwart eines Lösungsvermittlers wie

[30] B. Milligan u. J. M. Swan, J. chem. Soc. (London) 1959, 2969.

[31] A. J. Speziale u. P. C. Hamm, J. Amer. Soc. 78, 5580 (1956).

[32] Y. Deguchi u. K. Nakanishi, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 83, 701 (1963).

[33] Y. Deguchi u. K. Nakanishi, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 83, 704 (1963).

[34] Y. Deguchi u. K. Miura, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 83, 708 (1963).

[35] Y. Deguchi u. K. Miura, J. pharmac. Soc. Japan (Yakugakuzasshi) 83, 717 (1963).

[36] Fujisawa Pharm. Co. Ltd., Jap. P. 22860/1963.

[37] Fujisawa Pharm. Co. Ltd., Jap. P. 22861/1963.

[38] Fujisawa Pharm. Co. Ltd., Jap. P. 16461/1963.

[39] Fujisawa Pharm. Co. Ltd., Jap. P. 9215/1962.

[40] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 590397 (2. Mai 1960).

[41] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 606750 (31. Juli 1960).

[42] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 593886 (8. Aug. 1960).

[43] Sandoz S.A., Belg. Pat. 606571 (26. Juli 1960).

[44] E. Baier, W. Happe u. H. Hoffmann, DBP. 1146839 (11. April 1963), Farbwerke Hoechst AG.

[45] Partipharm AG., Niederl. Pat.-Anm. 6464599 (24. April 1964).

[46] Farbwerke Hoechst AG., Niederl. Pat.-Anm. 6408206 (17. Juli 1964).

[47] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 590124 (25. April 1960).

[48] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 590125 (25. April 1960).

[49] W. Schultheiß, K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann u. E. Baier, Franz. Pat. 1254830 (25. April 1960); Österr. Pat. 222259 (22. April 1960); US.-Pat. 3098064 (18. April 1960), alle Farbwerke Hoechst AG.

[50] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 613618 (7. Aug. 1962).

[51] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 608829 (4. Okt. 1961).

[52] Farbwerke Hoechst AG., Jap. Pat. 4043/64 (18. Febr. 1961).

[53] B. Milligan u. J. M. Swan, Textile Res. J. 31, 18 (1961).

[54] Farbwerke Hoechst AG., Ind. Pat. 71497 (19. April 1960).

[55] Farbwerke Hoechst AG., DBP. 1164976 (18. Febr. 1961).

[56] Farbwerke Hoechst AG., DAS 1164974 (23. Febr. 1961).

[57] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 650713 (17. Juli 1964).

[58] Farbwerke Hoechst AG., DBP. 1146839 (30. Juli 1960).

[59] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 638182 (3. Okt. 1963).

[60] Farbwerke Hoechst AG., DBP. 1145576 (16. März 1960).

[61] H. Bestian u. G. Theilig, DBP. 1003724 (7. März 1957); Chem. Abstr. 53, 15975 (1959).

[62] Deutsche Hydrierwerke AG., DBP. 578568 (15. Juni 1933); Chem. Abstr. 28, 909 (1934).

[63] E. Schirm, US.-Pat. 2012073 (20. Aug. 1935); Chem. Abstr. 29, 6670 (1935).

[64] Soc. pour l'ind. chim. à Bâle, Schwz. Pat. 212401 (17. Febr. 1941); Chem. Abstr. 36, 3686 (1942).

[65] E. M. Fettes u. E. R. Bertozzi, US.-Pat. 2875182 (24. Febr. 1959); Chem. Abstr. 53, 9726 (1959).

[66] W. H. Stein, J. S. Fruton u. M. Bergmann, J. org. Chemistry 11, 692 (1946).

[67] C. C. Price u. A. Pohland, J. org. Chemistry 12, 249 (1947).

[68] G. Speroni u. G. Manelli, Gazz. chim. ital. 70, 472 (1940).

[69] C. N. V. Nambury, J. Sci. Res. Banaras Hindu Univ. 7, 254 (1956); Chem. Abstr. 52, 10930 (1958).

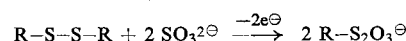
Methanol oder Äthanol umgesetzt. Die Reaktion ist im allgemeinen nach ein- oder mehrstündigem Sieden unter Rückfluß beendet. Auch Dioxan kann gelegentlich mit Vorteil als Lösungsmittel eingesetzt werden^[70]; wäßrige Essigsäure ist vor allem bei Aminoalkylhalogeniden empfohlen worden^[20]. Langes Kochen sollte vermieden werden. Das Ende der Reaktion ist im allgemeinen daran zu erkennen, daß die Reaktionsmischung homogen wird. Die Reaktion läßt sich leicht durch eine Thiosulfatbestimmung verfolgen. Die Aufarbeitung wird gelegentlich durch das bei der Reaktion gebildete Natriumchlorid erschwert. Heißes Extrahieren mit Alkohol, in dem die Bunesalze meistens gut löslich sind, gestattet die Reindarstellung ohne größeren Aufwand.

b) Bunesalze aus Disulfiden und Alkalihydrogensulfid

Die Reaktion zwischen einem Disulfid und Sulfid ist umkehrbar, etwa nach Gleichung (g)^[71–73]:

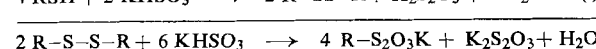
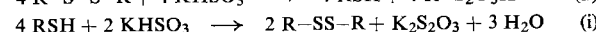
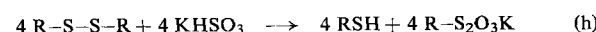


Durch Oxidationsmittel läßt sich das Gleichgewicht nach der Seite der Bunesalzbildung verschieben:



Die Reaktion spielt eine Rolle bei der Cystein-Cystin-Bestimmung mit „Folins-Reagens“, einer Phosphorwolframb-heteropolysäure^[74].

In der aromatischen Reihe sind vornehmlich aminosubstituierte Disulfide mit Natrium- oder Kaliumhydrogensulfid zu Bunesalzen umgesetzt worden^[75, 76]. In analoger Weise sollen sich nitrosubstituierte aromatische Disulfide in ausgezeichneten Ausbeuten umsetzen lassen, wobei Natriumhydrogensulfid selbst, je nach Oxidationspotential des intermediär auftretenden Thiols, als Oxidationsmittel wirken kann und die Reaktion fast vollständig nach der Seite der Bunesalzbildung ablaufen läßt. Summarisch dürfte man durch das



Formelschema von Lecher und Hardy^[23] dem Reaktionsverlauf einigermaßen gerecht werden, wobei vor allem Hydrogensulfid als Oxidationsmittel gegenüber dem Thiol in Gleichung (i) in richtige Beziehung gebracht wird. Hierdurch lassen sich die sehr guten Ausbeuten an Bunesalzen bei der Umsetzung aromatischer Disulfide mit Hydrogensulfiden selbst unter Luftausschluß zwanglos erklären^[23].

c) Bunesalze aus Thiolen und Alkalisulfiden in Gegenwart eines Oxidationsmittels

Die Umsetzung von Thiolen mit schwefliger Säure in Gegenwart eines Oxidationsmittels, beispielsweise elementarem Jod, führt nur in schlechten Ausbeuten zu den gewünschten Bunesalzen^[77].

[70] H. Distler, unveröffentlichte Versuche.

[71] H. T. Clarke, J. biol. Chemistry 97, 235 (1932).

[72] J. W. H. Lugg, Biochem. J. 26, 2144 (1932).

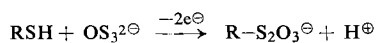
[73] F. Micheel u. H. Emde, Z. physiol. Chem. 265, 266 (1940).

[74] O. Folin u. J. M. Looney, J. biol. Chemistry 51, 421 (1922); O. Folin u. A. D. Marenzi, ibid. 83, 103 (1929).

[75] The Clayton Anilin Company Ltd., DRP. 120504 (1900).

[76] E. W. McClelland u. L. A. Warren, J. chem. Soc. (London) 1930, 2690.

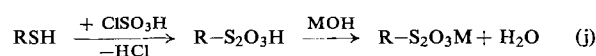
[77] W. Spring, Chem. Ber. 7, 1162 (1874).



Bernthsen^[78] verwendete bei aromatischen Thiolen Luft als Oxidationsmittel. In der Eiweißchemie wurde die „oxidative Sulfitylyse“ – die Reaktion von schwefeliger Säure mit Thiolen oder Disulfiden^[71, 72] – vor allem im Zusammenhang mit der quantitativen colorimetrischen Bestimmung von Cystein und Cystin mit Folins Reagens^[74] untersucht.

d) Bunesalze aus Thiolen und Chloroschwefelsäure, Schwefeltrioxid oder SO_3 -Pyridin-Komplexen

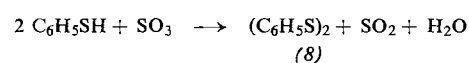
Aliphatische Thiole, vorzugsweise mit längeren verzweigten oder unverzweigten Ketten (C_8 – C_{18}), reagieren bei niedriger Temperatur mit Chloroschwefelsäure in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels wie Äther nach Reaktion (j). Man neutralisiert anschließend mit Alkalihydroxid oder Ammoniumhydroxid und erhält Bunesalze mit Tensidcharakter^[79].



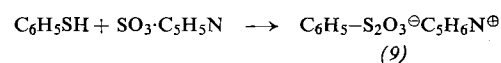
Verwendet man anstelle der Chloroschwefelsäure Schwefeltrioxid als Sulfierungsmittel, so gelangt man bei -78°C in Difluordichlormethan als Lösungsmittel zum gleichen Verbindungstyp^[80]:



Bei höheren Temperaturen wird das Thiol^[81] zum Disulfid, z.B. (8), oxidiert.

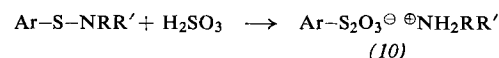


SO_3 -Pyridin-Komplexe^[82] geben in quantitativen Ausbeuten Pyridinium-*S*-arylthiosulfate wie (9)^[83, 114].



e) Bunesalze aus Sulfenylchloriden oder -amiden und schwefeliger Säure

Amide aromatischer Sulfensäuren reagieren mit schwefeliger Säure zu *N*-substituierten Ammonium-*S*-arylthiosulfaten (10)^[84].



[78] A. Bernthsen, Liebigs Ann. Chem. 251, 1 (1889).

[79] E. L. Dörr u. Van R. Gärtner, US.-Pat. 2921952 (23. Juli 1956), Monsanto Chem. Co.

[80] M. Schmidt u. G. Talsky, Chem. Ber. 94, 1352 (1961).

[81] R. Schiller u. R. Otto, Chem. Ber. 9, 1638 (1876).

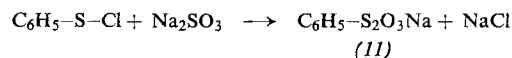
[82] E. E. Gilbert: Sulfonation and Related Reactions. Interscience Publishers, New York 1965 (Seite 10, 34, 37, 41, 96, 97).

[83] P. Baumgarten, Chem. Ber. 63, 1330 (1930); DRP. 530733 (7. Juni 1930); Chem. Abstr. 26, 152 (1932).

[84] H. Z. Lecher u. E. M. Hardy, US.-Pat. 2706200 (1953).

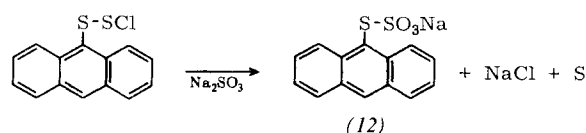
Meist genügt schon ein Digerieren des Amids in konz. wäßriger schwefeliger Säure bei gelinder Temperatur. Aus den Ammoniumsalzen (10) lassen sich die Bunesalze mit Alkalihydroxiden leicht erhalten.

Aromatische Sulfenylchloride^[85] setzen sich im wäßrigen Medium mit Alkalisulfit zu Bunesalzen (11) um.



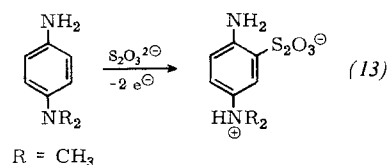
Die Methode ist nicht allgemein anwendbar und nur auf relativ stabile Sulfenylchloride beschränkt.

Das ähnlich gebaute 9-Anthryldithiochlorid, welches aus Anthracen und Schwefelmonochlorid leicht zugänglich ist, läßt sich analog mit wäßriger Sulfitlösung unter Abscheidung von elementarem Schwefel in das Natriumsalz der *S*-(9-Anthryl)thioschwefelsäure (12) überführen^[86].



f) Bunesalze aus aromatischen 1,4-Diaminen und Thioschwefelsäure in Gegenwart eines Oxidationsmittels

Bernthsen^[78] beobachtete, daß sich *p*-Dimethylaminoanilin in Gegenwart von Aluminiumthiosulfat und Dichromat in saurer Lösung zu *S*-(2-Amino-5-dimethylammoniophenyl)thiosulfat (13) umsetzt.



Zum gleichen inneren Salz gelangt man, wenn man von 4-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin und wäßriger Thioschwefelsäure ausgeht. Hier bewerkstelligt offensichtlich die Nitrosogruppe die Substitution des aromatischen Amins durch Thiosulfat^[87, 88].

Die Bernthsen-Methode ist bei einer Reihe von 1,4-Phenylendiaminen untersucht und auch auf verwandte Amine ausgedehnt worden^[89–92]. Di- und Tetrathiosulfate des 1,4-Phenylendiamins lassen sich herstellen, wenn man das Oxidationsmittel und Thiosulfat im entsprechenden Überschuß einsetzt^[93].

[85] Geigy, Dissertation, Universität München, 1923.

[86] P. Friedländer u. A. Simon, Chem. Ber. 55, 3969 (1922).

[87] M. T. Bogert u. J. A. Updike, J. Amer. chem. Soc. 49, 1373 (1927).

[88] G. Heller, J. prakt. Chem. 108, 257 (1924).

[89] A. Bernthsen, Chem. Ber. 25, 3128 (1892).

[90] A. Weinberg, Chem. Ber. 25, 1610 (1892).

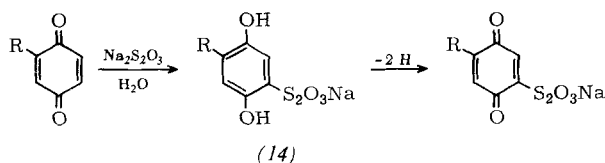
[91] M. T. Bogert u. M. G. Sevag, J. Amer. chem. Soc. 53, 660 (1931).

[92] J. J. Levkoev, N. N. Sveshnikov, J. N. Gorbachewa, N. S. Barvyn u. T. V. Krasnowa, Ž. obšč. Chim. 24, 280 (1954); Chem. Abstr. 49, 4627 (1955).

[93] A. G. Green u. A. G. Perkin, J. chem. Soc. (London) 83, 1201 (1903).

g) Addition von Thiosulfat an Chinone

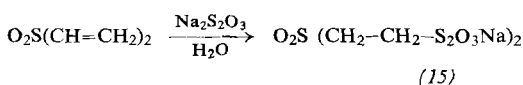
Natriumthiosulfat addiert sich in Gegenwart wäßriger Essigsäure an *p*-Chinone [88,94,95], wobei die Natriumsalze substituierter *S*-(2,5-Dihydroxyphenyl)thioschwefelsäure (14) entstehen.



Die Reaktion ist allgemein bei Chinonen anwendbar [96] und gelingt auch bei 1,4-Naphthochinonen [88]. Die Bunesalze (14) lassen sich unter milden Bedingungen zu Chinonthiosulfaten dehydrieren [88].

h) Addition von Thiosulfat an Divinylsulfon

Im wäßrig-hydrogencarbonat-alkalischen Milieu addiert sich Natriumthiosulfat an Divinylsulfon [97,98].



Wegen der Empfindlichkeit des Salzes (15) gegenüber Alkali arbeitet man zweckmäßig in Gegenwart von Kohlendioxid. Kürzlich wurden Farbstoffe mit Vinylsulfon-Resten unter ähnlichen Bedingungen zu Bunesalzen umgesetzt [99]. Unter analogen Bedingungen wie sie *Stahmann* et al. für die Bunesalzbildung beim Divinylsulfon vorschlugen [97], können aromatische Vinylsulfone in Arylsulfonyl-äthylthioschwefelsäuren oder deren Alkalisalze übergeführt werden [100]. Sie sind erheblich stabiler gegen Alkali als die analog gebauten Schwefelsäureester.

i) Umsetzung von Epoxyalkanen mit Natriumthiosulfat

Während im allgemeinen 1,2-Epoxyalkane mit Natriumhydrogensulfit oder Thiosulfat unter Ringöffnung zu Derivaten der 2-Hydroxyäthansulfonsäure (Isäthionsäure) reagieren [101,102], sind auch Fälle bekannt geworden, in denen Epoxyalkane sich mit Thiosulfat im neutralen oder schwach alkalischen Bereich

[94] *W. Alcalay*, *Helv. chim. Acta* 30, 578 (1947).

[95] BASF, DRP. 175070 (1095).

[96] *M. T. Bogert* u. *H. P. Howells*, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 837 (1930).

[97] *M. A. Stahmann*, *C. Golumbic*, *W. H. Stein* u. *J. S. Fruton*, *J. org. Chemistry* 11, 719 (1946).

[98] *G. C. Tesoro* u. *D. Ferry*, *US.-Pat.* 3153077 (13. Okt. 1964), *Stevens* u. *Co.*

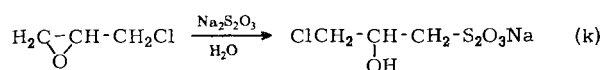
[99] Farbwerke Hoechst AG., Belg. Pat. 650713 (17. Juli 1964).

[100] *F. Meininger* u. *E. Hoyer*, DAS 1204666, Farbwerke Hoechst AG. (12. Okt. 1963).

[101] *C. C. J. Culvenor*, *W. Davies* u. *N. S. Heath*, *J. chem. Soc. (London)* 1949, 278.

[102] *F. Weibel*, DRP. 569148 (1931), I.G.-Farben; *W. M. Lauer* u. *A. Hill*, *J. Amer. chem. Soc.* 58, 1873 (1936).

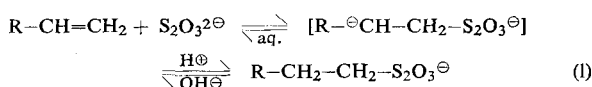
zu *S*-(2-Hydroxyalkyl)thiosulfaten [103,104] umsetzen. Gl. (k) zeigt ein Beispiel.



j) Addition von Thiosulfat an aktivierte Mehrfachbindungen

Die in den Abschnitten 2a–2i beschriebenen Synthesemethoden für Bunesalze sind seit langem in Gebrauch. Eine Ausnahme bildet die Darstellung z.B. des *S*-2,2,2-Trifluor-2-(trifluormethyl)äthylthiosulfats [105] ($\text{F}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$, welches aus Hexafluorthioacetone und Natriumhydrogensulfit zugänglich wurde.

Eine neue und präparativ einfache Methode fanden wir in der Addition von Thiosulfat in wäßriger Lösung an Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen, etwa nach Reaktion (l).



Den Anstoß zu dieser Bildungsweise von Bunesalzen gab eine Betrachtung über das reaktive Verhalten des Thiosulfations. Bereits *Bunte* [1] erkannte, daß im Thiosulfat unterschiedliche reaktive Zentren vorliegen müssen, weil mit Alkylhalogeniden nur *S*-Alkylthiosulfate erhalten werden [*]. Eine einfache Modellbetrachtung lehrt, daß die vier nucleophilen Zentren des Thiosulfatanions in wäßriger Lösung eine unterschiedliche Hydrathülle aufweisen (Abb. 1).

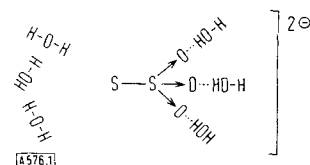


Abb. 1. Modell über die Solvation des Thiosulfations.

Während die Sauerstoffatome des Anions Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekeln ausbilden, d.h. im Bereich der drei Sauerstoffatome eine strukturierte und verhältnismäßig stabile Solvathülle aufgebaut wird, ist in der Umgebung des Schwefels, wegen seiner geringen Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, nur eine labile Hydrathülle anzutreffen. Vorzugsweise werden also Reaktionen am S-Atom eintreten, das die Hydrathülle am leichtesten abstreifen kann. Bei nucleophilen Substitutionsreaktionen wie Gl. (a) oder bei der nucleophilen Addition des Thiosulfations an aktivierte Mehrfachbindungen (z.B. Gl. (c) und (d)) reagiert daher bevorzugt das Schwefelatom des solvatisierten Anions.

Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen, welche mit Thiosulfat Bunesalze liefern, sind beispielsweise

[103] *Van R. Gaertner*, *US.-Pat.* 2921083 (12. Jan. 1960); *Chem. Abstr.* 54, 9331 (1960).

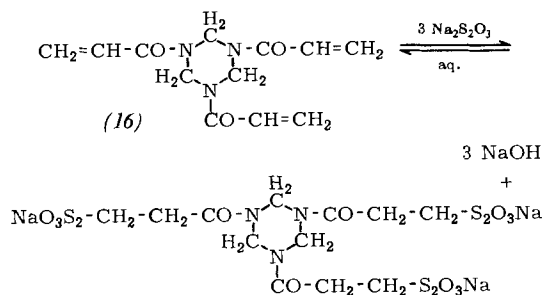
[104] *P. Schlack*, DBP. 865597 (2. Febr. 1953); *Chem. Abstr.* 48, 10049 (1954).

[105] *W. J. Middleton*, *E. G. Howard* u. *W. H. Sharkey*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2589 (1961).

[*] *O*-substituierte Ester der Thioschwefelsäure sind auf diesem Wege nicht zugänglich. *O*-Alkylthiosulfate sind äußerst zersetzliche Körper, die beispielsweise durch Umsatz der freien Thioschwefelsäure mit Diazomethan in Äther bei $\approx -50^\circ\text{C}$ erhalten werden können [106].

[106] *M. Schmidt*, *A. Bauer* u. *H. Rampf*, *Angew. Chem.* 70, 399 (1958).

weise Derivate der Acryl- und α -Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure sowie Vinylmethylketon. Bei einer großen Anzahl von Monomeren haben wir bis jetzt die Brauchbarkeit der Methode bestätigt gefunden^[107]. Auch mehrfach ungesättigte Verbindungen, z.B. das Hexahydrotriazinderivat (16)^[147] oder der Bisvinylsulfonsäureester des Resorcins^[5] addieren das Thiosulfat ein- oder mehrfach.

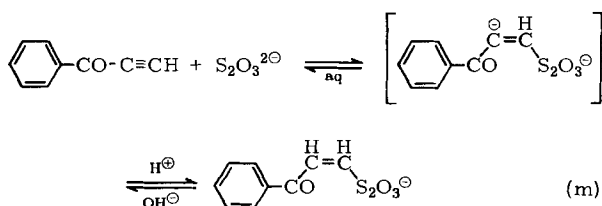


Durch den Eintritt von ein, zwei oder drei Thiosulfatresten in (16) („Triacrylformal“) wird dessen Wasserlöslichkeit sehr verbessert.

Die Komponenten werden im allgemeinen bei pH = 3–9, vorzugsweise aber in neutraler Lösung, bei 60–100 °C umgesetzt. Da hierbei je mol eingesetzten Thiosulfats ein mol Lauge in Freiheit gesetzt wird, arbeitet man präparativ bei pH = 6–8, den man durch Zugabe einer Säure einstellt.

Bei niedrigeren pH-Werten und Temperaturen von 60–80 °C beginnt das Thiosulfat zu zerfallen. Steuert man die Addition des Thiosulfats nicht durch Zugabe einer Säure, so kommt die Reaktion alsbald zum Stillstand. Als sehr nützlich hat sich die Verwendung einer schwachen Säure wie Essigsäure oder Propionsäure erwiesen, weil damit ein Arbeiten z.B. im Acetat-Puffer möglich wird, in dem sowohl Thiosulfat als auch das Bunesalz stabil sind. In Wasser schwer lösliche Verbindungen setzt man mit Vorteil in Lösungsmitteln wie Methanol oder Äthanol um. Das Arbeiten ohne Wasser und Lösungsmittel in geschmolzenem kristallwasserhaltigem Natriumthiosulfat ist ebenfalls möglich. Die Reaktion (Dauer: 1–2 Std.) läßt sich durch eine jodometrische Titration gut verfolgen.

Die Addition von Thiosulfat an Verbindungen mit aktivierter Dreifachbindung ist nach Kerber und Starnick^[109] unter ähnlichen Bedingungen möglich. Bei 1-Phenyl-2-propin-1-on (17) kann ein Reaktionsverlauf nach Gl. (m) angenommen werden.



Die entstehenden Bunesalze liegen überwiegend als cis-Verbindungen vor und sind insofern bemerkenswert, als in ihnen erstmals eine Thiosulfatgruppe direkt an einem olefinisch gebundenen C-Atom steht (vgl. [2], Seite 74). Kerber und Starnick konnten keinen weiteren Umsatz des ungesättigten Bunesalzes mit Thiosulfat beobachten.

[107] H. Distler, unveröffentlichte Versuche.

[108] A. Simon u. D. Kunath, Chem. Ber. 94, 1980 (1961).

[109] R. Kerber u. J. Starnick, unveröffentlichte Versuche.

3. Reaktionen der Bunesalze

Die wichtigsten Reaktionen der Bunesalze sind in der Arbeit von Milligan und Swan^[2] ausführlich beschrieben; hier werden deshalb nur neuere Arbeiten berücksichtigt. Von besonderem Interesse dürfte das Verhalten der Bunesalze, die durch nucleophile Addition von Thiosulfat an aktivierte Mehrfachbindungen entstanden sind, im alkalischen Milieu sein. Diese Reaktionen wurden eingehend untersucht; sie eröffnen neue Möglichkeiten, vor allem im Hinblick auf die Fixierung ungesättigter organischer Verbindungen z.B. auf Cellulose, Leder und Polypeptiden.

a) Verhalten der Bunesalze gegenüber Säuren

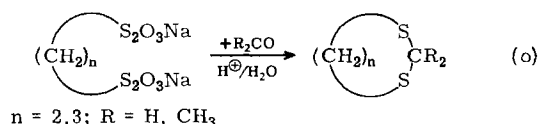
Die wäßrig-saure Hydrolyse des Natrium-S-äthylthiosulfates wurde bereits von Bunte^[11] richtig erkannt (Gl. (n)).



Zur vollständigen Hydrolyse ist im allgemeinen mehrstündiges Kochen mit verdünnten Säuren notwendig. Von Sonderfällen abgesehen (aus Natriumbenzoylmethylthiosulfat entsteht mit Säure 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin) eignet sich die Methode allgemein zur Gewinnung von Thiolen^[15, 17, 23, 110, 111].

Von besonderem Interesse ist die Verwendung von Bunesalzen zur Herstellung von Thioacetalen oder -ketalen^[14, 112], welche bekanntlich aus Carbonylverbindungen und Thiolen entstehen. Dazu werden die Bunesalze in Gegenwart von Aldehyden oder Ketonen sauer hydrolysiert.

Cyclische Thioacetale bzw. Thioketale werden so durch Verwendung der α,ω -Alkylbis(thiosulfate) und Formaldehyd bzw. Aceton zugänglich^[12, 113] (Gl. (o)).



b) Verhalten der Bunesalze gegenüber Alkali

Der alkalische Abbau ist der Literatur nach verwickelt und undurchsichtig^[86]. Auf Grund der Abbauprodukte – Sulfensäuren^[7, 8, 114, 115], Disulfide, Carbonensäuren, Thiocarbonensäuren, schweflige Säure, Thioäther und Sulfinsäuren – wurden mehrere Reaktionsmechanismen diskutiert^[9, 10, 116, 117], die sich teilweise

[110] A. Schöberl u. M. Kawohl, Mh. Chem. 88, 478 (1957).

[111] T. S. Price u. D. F. Twiss, J. chem. Soc. (London) 95, 1725 (1909).

[112] G. G. Stoner u. G. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. 63, 987 (1941).

[113] Y. G. Mazover, Ž. obšč. Chim. 19, 843 (1949); Chem. Abstr. 44, 3436 (1950).

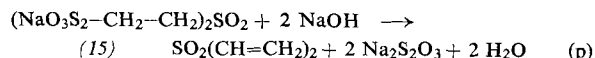
[114] A. Dornow, Chem. Ber. 72, 568 (1939).

[115] K. Fries, Chem. Ber. 45, 2965 (1912).

[116] E. Fromm u. F. Erfurt, Chem. Ber. 42, 3816 (1909).

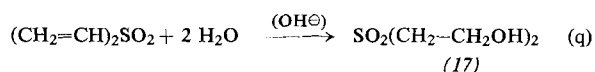
[117] T. S. Price u. D. F. Twiss, J. chem. Soc. (London) 97, 1175 (1910).

erheblich widersprechen. Im Gegensatz dazu fanden wir bei *S*-Alkylthiosulfaten, die durch Anlagerung von Thiosulfat an Verbindungen mit aktivierten Mehrfachbindungen hervorgegangen sind, einen klaren und eindeutigen Reaktionsverlauf. *Stahmann* und Mitarbeiter^[97] beobachteten 1946, daß das Bunesalz (15)



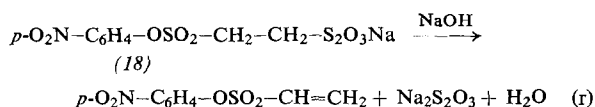
des Divinylsulfons bei pH = 8,7 teilweise in eine Substanz zerfällt, welche Jod verbraucht. *Tesoro* und Mitarbeiter^[118,98] haben 1961 für die Reaktion des Divinylsulfon-Bunesalzes mit Cellulose im alkalischen Milieu eine Rückspaltung zum Divinylsulfon nach Gl. (p) angenommen. Bunesalze von Vinylsulfonen sollen sich analog verhalten^[119].

Ein eindeutiger Beweis des Reaktionsverlaufs steht unseres Wissens noch aus, vermutlich deshalb, weil Divinylsulfon in Gegenwart von wäßrigem Alkali nach



Gl. (q) sofort hydratisiert^[118]. Das entstehende Bis(β-hydroxyäthyl)sulfon (17) reagiert mit noch vorhandenem Divinylsulfon unter dem katalytischen Einfluß der Hydroxidionen zu einem wasserunlöslichen hochmolekularen Addukt.

Die sehr gut kristallisierenden Bunesalze von Vinylsulfonsäurearylestern wie (18) ließen sich durch wäßriges Alkali quantitativ in die ungesättigten Ausgangsverbindungen überführen (Gl. (r)).



Eine Hydratisierung des entstandenen Vinylsulfonsäureesters unter dem Einfluß der Hydroxidionen konnte nicht beobachtet werden. Der Abbau dieser Bunesalze (18) im alkalischen Milieu ist demnach ihrer Bildung entgegengesetzt gerichtet [siehe Gl. (l)]. Offenbar tritt die Spaltung bei allen Bunesalzen ein, die sich durch Anlagerung von Thiosulfat an aktivierte CC-Mehrfachbindungen bilden. Abweichungen von dieser Regel sind lediglich durch Sekundärreaktionen zu erwarten, wenn beispielsweise unter dem Einfluß von starkem Alkali die Doppelbindung hydratisiert wird^[118].

c) Die alkalische „Fixierung“ von Bunesalzen auf Cellulose und anderen Fasern

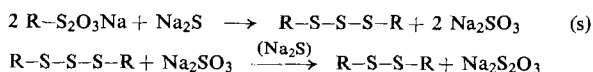
Bei der Fixierung von Farbstoffen und ungesättigten Verbindungen auf Geweben reagieren die funktionellen Gruppen der Faser als nucleophile Agentien, z.B. OH-Gruppen der Cellulose, Amino- und Thiolgruppen

[118] *G. Tesoro, P. Linden u. St. B. Sello, Textile Res. J.* 31, 283 (1961).

[119] *G. Tesoro u. A. Oroszlan, Textile Res. J.* 33, 93 (1963).

der Wolle, oder Säureamidgruppen in synthetischen Polyamiden.

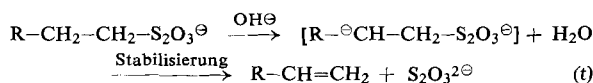
Während Reaktivfarbstoffe mit Cellulose eine Reaktion eingehen, die als nucleophile Substitution oder als nucleophile Addition aufzufassen ist^[119,120], setzen sich „Bunesalzfarbstoffe“^[121] nicht mit der Faser um. Nach entsprechender Vorbehandlung der Cellulose mit Kondensationsmitteln, z.B. Natriumsulfidlösungen, erfolgt eine Polykondensation, wobei naßechte Färbungen mit Disulfidbrücken (etwa nach Gl. (s)) erhalten werden.



Da als „Bunesalzfarbstoffe“ in der Regel nur Verbindungen in Frage kommen, welche zwei oder mehr *S*-Alkyl-thiosulfatgruppen im Molekül enthalten, ist es verständlich, daß die Kondensation mit Natriumsulfid auf der Cellulose zu einem stark vernetzten Polydisulfid führt. Zu ähnlichen stark vernetzten Polysulfiden kamen *Tabushi* et al.^[122] bei Bunesalzen, die über chlormethyliertes Polystyrol und Natriumthiosulfat dargestellt und anschließend mit Natriumsulfid kondensiert wurden.

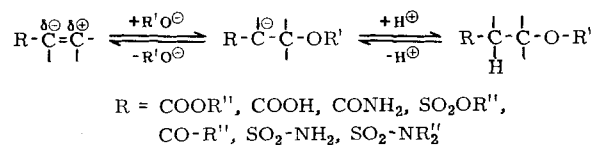
Im Gegensatz zur Cellulose soll sich Wolle mit ihren freien SH-Gruppen direkt mit den „Bunesalzfarbstoffen“ zu Disulfiden umsetzen^[120,123].

Bunesalze, die durch nucleophile Addition an aktivierte Mehrfachbindungen entstanden sind, sollten sich besonders gut für „Fixierungen“ im alkalischen Milieu eignen. Dabei muß man im wäßrig-alkalischen Bereich eine 1,2-Eliminierung von Thiosulfationen annehmen (Gl. (t)).



R = z.B. COOR', COOH, CO-NH₂, SO₂-OR', CO-R', SO₂-NH₂, SO₂-NR'₂

Das Vinylderivat ist wiederum für nucleophile Additionen zugänglich. Hierzu eignen sich allgemein nucleophile Agentien wie Thiole und Alkohole, Amine etc. Die Verbindung wird dann in bekannter Weise



auf Cellulose fixiert. Analog werden RSH, R'-NH₂ und R'₂NH addiert.

Prinzipiell ist es möglich, über die beschriebene Maskierung als Bunesalze viele neuerdings technisch leicht zugängliche, ungesättigte, vielfach in Wasser schwer lösliche Monomere in einfacher Weise zu fixieren. Be-

[120] *O. A. Stam, J. Soc. Dyers Colorists* 80, 416 (1964).

[121] *K. Schimmelschmidt, H. Hoffmann u. E. Baier, Angew. Chem.* 74, 975 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 30 (1963).

[122] *J. Tabushi, S. Saito u. R. Oda, J. chem. Soc. Japan, ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi)* 67, 478 (1964).

[123] *A. Demian, Rev. Chim. (Bukarest)* 16, 255 (1965).

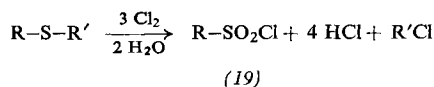
dient man sich dabei der Bunesalze, die sich beispielsweise von 1,3,5-Tris(vinylcarbonyl)hexahydro-*s*-triazin (16) („Triacrylformal“) [124] oder Resorcin-bis(vinylsulfonsäureester) [5] ableiten, so treten Vernetzungseffekte auf.

d) Verhalten gegenüber Oxidationsmitteln

Bei der Oxidation von *S*-Alkylthiosulfaten entstehen je nach Oxidationsmittel und Einwirkungsbedingungen Disulfide, Sulfonsäuren oder ihre Derivate. *Bunte*^[1] erhielt durch Oxidation mit Salpetersäure aus dem *S*-Äthylthiosulfat die Äthansulfonsäure und Schwefelsäure. Wasserstoffperoxid läßt vorzugsweise Disulfide entstehen^[68, 103, 125–127], desgleichen Jod in heißem wäßrigem Äthanol^[68, 103, 127–129, 125]. Die Oxidation mit Bromwasser liefert sowohl Disulfide^[18, 19, 30] als auch Sulfonsäuren^[130].

e) Verhalten gegenüber Halogenen in Gegenwart von Wasser

Johnson und Mitarbeiter fanden 1936^[131, 132], daß sich Schwefelverbindungen allgemein durch Halogenierung in Wasser in Sulfonylhalogenide (19) überführen lassen.



Analog lassen sich auch Bunesalze in die entsprechenden Sulfonylhalogenide überführen^[133–136]. Für analytische Zwecke^[137] verwendet man Bromwasser anstelle von Chlorwasser und kann damit nicht nur *S*-Alkylthiosulfate, sondern auch Thiole, Disulfide, Thiocyanate und ähnliche Schwefelverbindungen in Sulfonylbromide überführen. Diese setzen mit einem Cyanid Bromcyan in Freiheit, welches anschließend colorimetrisch bestimmt werden kann.

[124] R. Wegler et al., Chem. Ber. 81, 527 (1948).

[125] *H. E. Westlake u. G. Dougherty*, J. Amer. chem. Soc. 64, 149 (1942).

[126] *T. F. Twiss*, J. chem. Soc. (London) 1914, 36.

[127] *G. G. Stoner u. G. Dougherty, J. Amer. chem. Soc. 63, 987 (1941).*

[128] *T. S. Price u. D. F. Twiss*, J. chem. Soc. (London) 95, 1489 (1909).

[129] M. Viscontini, K. Adank, N. Merklings, K. Ehrhardt u. P. Karrer, *Helv. chim. Acta* 36, 835 (1953).

[130] *H. J. Backer*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 1048 (1930).

[131] *J. B. Douglass* u. *T. B. Johnson*, J. Amer. chem. Soc. 60, 1486 (1938).

[132] *T. B. Johnson u. J. M. Sprague*, J. Amer. chem. Soc. 58, 1348 (1936).

[133] C. Ziegler u. J. M. Sprague, J. org. Chemistry 16, 621 (1951).

[134] G. Geiseler u. R. Kuschmiers, Chem. Ber. 93, 2041 (1960).

[135] J. M. Sprague, US.-Pat. 2 531 367; Chem. Abstr. 45, 3418 (1951).

[136] G. Dougherty u. R. H. Barth, US.-Pat. 2293971; Chem. Abstr. 37, 889 (1943).

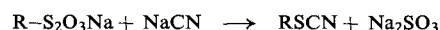
[137] *B. Saville*, *Chem. and Ind.* 1956, 660.

f) Reduktion der Buntosalze

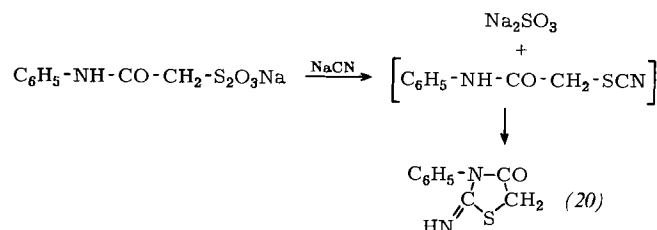
Die Reduktion von *S*-Alkylthiosulfaten mit herkömmlichen Agentien wie beispielsweise Natriumamalgame^[77], Zink und Säure^[78,89,93,94,138] oder alkalischer Natriumarsenitlösung^[7,8] führt zu Thiolen. Da man durch die Säurespaltung der *S*-Alkylthiosulfate weitaus eleganter zu den Thiolen gelangen kann, hat diese Bildungsart nur wenig Bedeutung.

g) Reaktion mit Cyaniden

S-Alkylthiosulfate werden in Gegenwart einer wäßrigen Alkalicyanidlösung schon bei Raumtemperatur glatt in die Thiocyanate übergeführt [76, 139]:



Farbstoffe mit *S*-Alkylthiosulfatresten lassen sich so sehr leicht zu den Thiocyanaten umsetzen; diese können gegebenenfalls mit Nachbargruppen unter Ringschluß weiterreagieren^[121]. Beispielsweise liefert *S*-Phenylcarbamoylmethylthiosulfat vermutlich über ein lineares Thiocyanat das 2-Imino-3-phenyl-1,3-thiazolidin-4-on (20)^[30] („3-Phenylpseudothiohydantoin“).



h) Reaktion mit Jodiden, Thiocyanaten und Thioharnstoff

Buntsalze reagieren mit Jodiden und Thiocyanaten als Pseudohalogeniden im sauren Gebiet, wobei Disulfide erhalten werden. Thioharnstoff soll sich analog verhalten [2].

i) Reaktion mit Thiolen und Alkalisulfiden

Thiole reagieren mit *S*-Alkylthiosulfaten in alkalischer Lösung unter Bildung von Disulfiden [139].



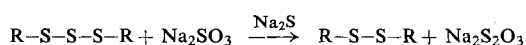
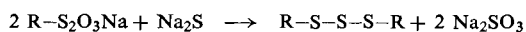
Bei Gleichheit von R und R' entstehen symmetrische Disulfide, bei Ungleichheit bilden sich keine unsymmetrischen Disulfide, sondern äquimolekulare Gemische der jeweiligen symmetrischen Disulfide. Hohe Ausbeuten an unsymmetrischen Disulfiden sollen allerdings im schwach sauren Gebiet erhalten werden^[140].

[138] A. P. Tiselskii, Ukrain. Chim. Ž. 24, 749 (1958); Chem. Abstr. 53, 20039 (1959).

[139] *H. B. Footner u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1925, 2887.*

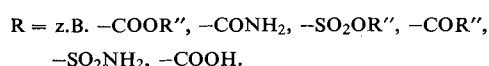
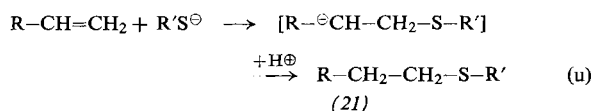
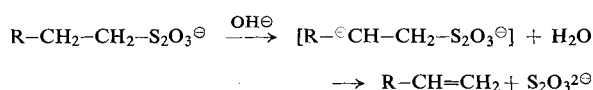
[140] *J. M. Swan*, *Nature (London)* **180**, 643 (1957).

Die Reaktion von Sulfidionen mit Bunesalzen in wäßriger Lösung verläuft unübersichtlich und komplex. Als Zwischen- und/oder Reaktionsprodukte werden sowohl Hydrodisulfide neben Natriumsulfit^[141] als auch Disulfide^[78] oder Trisulfide^[19] diskutiert. Von technischer Bedeutung ist das Verhalten von Farbstoffen mit *S*-Alkylthiosulfatresten gegenüber wäßrigen Sulfidlösungen. Hier entstehen in der Hauptsache wasserunlösliche aliphatische Disulfide, die im Gegensatz zu aromatischen Disulfiden gegenüber Sulfidionen beständig sind^[121] (vgl. Abschnitt 3c) wobei folgende Reaktionen ablaufen dürften:



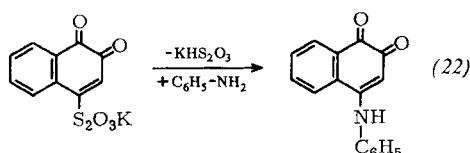
Bunesalze, die durch nucleophile Addition von Thiosulfat an aktivierte Doppelbindungen hervorgegangen sind, reagieren anders.

Durch die Hydroxidionen wird das Bunesalz wahrscheinlich in eine Verbindung mit einer aktivierten CC-Doppelbindung und Thiosulfat gespalten. Das wesentlich nucleophilere Thiolation tritt dann in Konkurrenz zum Thiosulfation und bildet den Thioäther (21)^[5,142] etwa nach Gl. (u).



j) Reaktion mit Aminen

S-Alkylthiosulfate setzen sich im allgemeinen mit Aminen zu Disulfiden um^[2]. Eine Ausnahme machen Bunesalze von Chinonen, die sich mit aromatischen Aminen nach Art einer nucleophilen Substitutionsreaktion in das Arylaminochinon, z.B. (22), überführen lassen^[143].



Bei der Umsetzung von Bunesalzen mit Aminen gibt es eine Reihe starker Abweichungen vom normalen Verhalten, die vor allem vom Arbeitskreis *Swan-Milligan* eingehend studiert wurden^[30,144].

[141] A. Gutmann, Chem. Ber. 48, 1162 (1915).

[142] H. Distler, unveröffentlichte Versuche.

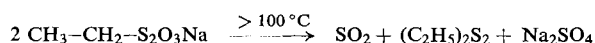
[143] G. Heller, J. prakt. Chem. 108, 257 (1924).

[144] B. Milligan u. J. M. Swan, J. chem. Soc. (London) 1961, 1184.

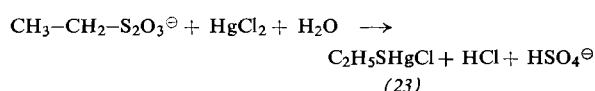
4. Eigenschaften und Verwendung der Bunesalze

a) Allgemeine Merkmale

Die *S*-Alkylthiosulfate sind durch die NaS_2O_3 -Gruppen meist sehr gut löslich in Wasser, Methanol, Äthanol und anderen polaren Lösungsmitteln. Zur Reindarstellung werden die Bunesalze häufig aus Alkohol oder Alkohol-Wasser-Gemischen umkristallisiert. Hierbei fallen die Salze gelegentlich mit 1 mol Kristallwasser im Molekül an. Wäßrige neutrale Lösungen werden bei 100 °C häufig schon nach wenigen Minuten zersetzt, wie die Trübung der Lösung erkennen läßt. Für die Isolierung sind Alkali- oder seltener Erdalkalisalze geeignet. Blei- und Silbersalze eignen sich gelegentlich zum Charakterisieren einer Verbindung. Bemerkenswert ist, daß *S*-Alkylthiosulfate, die sich beispielsweise ausgezeichnet aus Alkohol kristallisieren lassen, keinen exakten Schmelzpunkt aufweisen, sondern eine Art Sinterpunkt, bei dem das Salz glasig zusammenbackt. Beim trockenen Erhitzen^[1,145] kommt es häufig schon oberhalb 100 °C zur Zersetzung. Natrium-*S*-äthylthiosulfat zerfällt dabei nach *Bunte*^[1] in Diäthylsulfid, Schwefeldioxid und Natriumsulfat:



Zur weiteren Charakterisierung dient ferner die Umsetzung der *S*-Alkylthiosulfate in wäßrig-alkalischer Lösung mit einer Hg(II) -chloridlösung, wobei sich nach kurzem Erwärmen Mercaptide wie (23) bilden^[1].



b) Spektren der Bunesalze

Kunath^[146] und *Simon*^[108] fanden für Bunesalze einige charakteristische Absorptionsbanden, die im Bereich von 640–660 cm^{-1} , 1040–1050 cm^{-1} sowie 1190–1250 cm^{-1} liegen. Wir konnten die Angaben an einer größeren Reihe von Bunesalzen bestätigen^[148]; die Banden liegen im allgemeinen bei 648–650 cm^{-1} , 1040–1048 cm^{-1} sowie 1210–1215 cm^{-1} .

c) Biologische Wirkung

Natrium-*S*-äthylthiosulfat zeigt einen auffallenden Synergisteneffekt bei dem Bakteriostatikum 2-Mercaptobenzthiazol und seinen Derivaten gegenüber *Staphylococcus aureus*^[149]. Eine ähnliche Synergistenwirkung wurde auch mit Natrium-*S*-äthylthiosulfat und 2-Mercaptobenzthiazol gegenüber dem Tuber-

[145] A. Purgotti, Gazz. chim. ital. 20, 25 (1890).

[146] D. Kunath, Chem. Ber. 96, 157 (1963).

[147] R. Wegler u. A. Ballauf, Chem. Ber. 81, 527 (1948).

[148] H. Distler, unveröffentlichte Versuche.

[149] G. Bargellini u. E. Del Pianto, Atti Accad. naz. Lincei Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. nat. 4, 21 (1948); Chem. Abstr. 42, 8867 (1948).

kelbazillus beobachtet^[150]. Gegenüber der Geflügel-coccidiose soll Natrium-*S*-(3-nitrophenyl)thiosulfat sowohl präventiv als auch kurativ besonders günstig wirken^[23]. Nach eigenen Beobachtungen zeigen Bunte-salze, die z.B. durch Addition von Thiosulfat an Vinylsulfonsäurearylester hergestellt wurden, eine be-achtliche Wirkung gegenüber *Aspergillus niger*^[151]. Andere Thiosulfataddukte an Acrylsäurederivate wir-ken systemisch-nematocid^[151].

d) Technische Verwendung

Die meisten Patente, die sich mit der Herstellung und Anwendung der Bunesalze beschäftigen, entstammen dem textilen Bereich. Hier haben vor allem die „Bunte-salzfärbstoffe“^[121] ein weites technisches Interesse ge-funden. Auf dem Gebiet der Textilausrüstung, beson-ders der Baumwollveredlung, werden Bunesalze, die sich vom Divinylsulfon ableiten, neuerdings indu-striell^[161, 152, 153] im Stevenset-Super-Crease-Prozeß von *J. P. Stevens* (USA) verwendet^[162].

[150] *E. Del Pianto*, *Ricerca sci.* 20, 83 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 4822 (1951).

[151] *H. Distler*, unveröffentlichte Versuche.

[152] *H. U. Schmidlin* u. *W. Zysset*, *Textilveredlung I*, 20 (1966).

[153] *G. C. Tesoro* u. *J. W. Pensa*, *Textile Res. J.* 34, 960 (1964).

Die hydrophile Bunesalzgruppe verleiht längerket-tigen hydrophoben Verbindungen einen Tensidcharak-ter, welcher mit dem der Sulfierungsprodukte der Fett-alkohole zu vergleichen ist^[28, 62-64, 154, 155-158].

Herrn Dr. Lützel danke ich für die Durchsicht der Ar-beit. Für anregende Diskussionen, vor allem zum Thema der Reaktivität des Thiosulfations, danke ich Herrn Dr. Feichtmayr sehr herzlich.

Eingegangen am 24. Juni 1966 [A 576]

[154] *M. Schmidt* u. *G. Talsky*, *Chem. Ber.* 94, 1352 (1961).

[155] *A. Kirstahler* u. *W. J. Kaiser*, *US.-Pat.* 2004873 (11. Juni 1935); *Chem. Abstr.* 29, 5124 (1935); *DRP.* 636260 (15. Okt. 1936); *Chem. Abstr.* 31, 701 (1937).

[156] *Van R. Gaertner*, *US.-Pat.* 2904582 (15. Sept. 1959); *Chem. Abstr.* 54, 2258 (1960).

[157] *Henkel u. Co.*, *Brit. Pat.* 417930 (16. Okt. 1934); *Chem. Abstr.* 29, 1433 (1935).

[158] *W. J. Kaiser* u. *A. Kirstahler*, *DRP.* 639281 (2. Dez. 1936); *Chem. Abstr.* 31, 1524 (1957).

[159] *H. Zollinger*, *Angew. Chem.* 73, 125 (1961); *G. D. Goll-nisch*, *Z. Chem.* 3, 243 (1963); *B. C. M. Dorset*, *Textile Manu-facturer* 89, 1057 (1963); *H. G. Fröhlich*, *Z. ges. Textilind.* 63, 47 (1961).

[160] *K. Schimmelschmidt*, *H. Hoffmann*, *E. Mundlos*, *G. Laber* u. *M. Schorr*, *Chem. Ber.* 96, 38 (1963).

[161] *Dow Corning Corp.*, *Niederl. Pat.-Anm.* 6513899 (27. Okt. 1965).

[162] *Textile World* 1965, 232

ZUSCHRIFTEN

Eine neue, ergiebige Synthese des Adamantan-Ringsystems

Von *H. Stetter* und *H. G. Thomas*^[*]

Herrn Professor B. Helferich zum 80. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem^[1] wurde über eine Möglichkeit zur Synthese bicyclischer Ringsysteme durch Einwirkung von γ -Brom-mesaconsäure-dimethylester auf Enamine cyclischer Ketone berichtet. Wir konnten ausgehend von dieser Beobachtung

eine neue, ergiebige Synthese des Adamantan-Ringsystems entwickeln, deren Wert darauf beruht, daß sie Derivate des Adamantans zugänglich macht, die durch direkte Substitu-tion nicht erhalten werden können.

Ausgangsmaterial ist 4-Oxocyclohexan-1,1-dicarbonsäure-diäthylester (*1*), der aus Malonester und β -Brompropion-säureester in einer Stufe mit hoher Ausbeute zugänglich ist^[2]. Er wird mit Pyrrolidin in das Enamin (*2*) übergeführt. Durch sechsständiges Erhitzen dieses Enamins mit α -Brommethyl-acrylsäure-äthylester^[3] in Äthanol/Acetonitril (1:1) unter Rückfluß und Fraktionierung im Vakuum erhält man un-

