

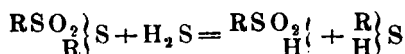
448. Robert Otto und Adelbert Rössing:

Reduction der Ester von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen und zweiwerthigen Alkylen durch Schwefelwasserstoff.

(Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

[Eingegangen am 30. Juni.]

Durch Schwefelwasserstoff werden die Ester der Thiosulfonsäuren (sog. Disulfoxyde) zunächst gemäss der Gleichung:



in Sulfinsäuren und Thioalkohole zerlegt, wovon dann die ersteren eine Reduction zu Alkylpolysulfureten erleiden (vergl. die vorstehende Mittheilung). Einer solchen Zersetzung unterliegen sowohl die Thiosulfonsäureester mit einwerthigen, wie die mit zweiwertigen Alkoholradikalen, soweit unsere Erfahrungen reichen.

I. Phenylester der Thiobenzolsulfonsäure (Benzoldisulfoxyd).

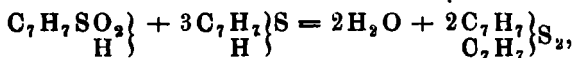
In eine verdünnte alkoholische Lösung von Benzoldisulfoxyd wurde bei gelinder Wärme Schwefelwasserstoffgas eingeleitet; nach einigen Stunden hatten sich reichliche Mengen langer, weisser Krystalle abgeschieden, die aus der monoklinen Modification des Schwefels bestanden und ausserhalb der Flüssigkeit sich mehr oder weniger schnell in die Krystalle der gewöhnlichen, gelben und beständigen Modification verwandelten. Das Filtrat vom Schwefel, welches nach Thiophenol roch, stark sauer reagierte, Lakmuspapier anfangs röthete, dann aber bleichte, wurde mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction, dann noch mit Wasser bis zur Ausscheidung alles Wasserunlöslichen versetzt, letzteres von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging eine namhafte Menge von Thiophenol über, das durch Stehenlassen mit wässerigem Ammoniak an der Luft leicht in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid übergeführt werden konnte. Was mit den Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigen liess, war ein dickliches, unangenehm riechendes Oel, ~~dem~~ bei der Reduction der Benzolsulfinsäure mittelst Schwefelwasserstoffs entstehenden Product (siehe vorige Mittheilung) durchaus gleichend. Dass dasselbe wirklich ein Polysulfuret des Phenyls, wahrscheinlich im wesentlichen ein Tetrasulfid war, ergab sich daraus, dass es bei kurzer Behandlung mit farblosem Ammoniumsulfid, unter Bildung von gelbem Ammoniumpolysulfuret, zu Phenyldisulfid (Schmelzpunkt 60—61°) reducirt wurde.

Die von dem Thiophenol und Benzoltetrasulfid abgegossene alkalische Flüssigkeit enthielt benzolsulfinsaures Natrium; sie gab

nach dem Einengen beim Uebersättigen mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag von Benzolsulfinsäure. Das aus dieser dargestellte Baryumsalz war, übereinstimmend mit dem benzolsulfinsäuren Baryum, wasserfrei und enthielt 32.5 pCt. Baryum, gegenüber 32.5 pCt., d. i. die theoretische Menge.

II. Tolyester der *p*-Thiotoluolsulfonsäure (*p*-Toluoldisulfoxyd).

Unter gelindem Erwärmen wurde eine verdünnte alkoholische Lösung des Thioäthers mit einem mässigen Strome von Schwefelwasserstoff etwa 20 Stunden behandelt, dann mit Wasser und Natriumcarbonat versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess ein partiell erstarrendes Oel, welches sich durch Aufnehmen in Alkohol etc. in Schwefel, einen bei 75° schmelzenden und in kleinen Blättchen krystallisirenden und einen leichter löslichen Körper, vom Schmelzpunkt 41—42° zerlegen liess. Dieser besass alle Eigenschaften des *p*-Toluoldisulfids (Schmelzp. 48°); er gab z. B. bei der Behandlung mit Zinkstaub und dann mit Salzsäure bei 43° schmelzendes, aus Aether in grossen Blättern krystallisirendes *p*-Toluolsulphydrat. Der bei 75° schmelzende, weit schwerer lösliche Körper bestand aus Toluoltetrasulfid; er war identisch mit der Verbindung von gleichem Schmelzpunkte, welche Hr. Milch kürzlich bei Behandlung von *p*-Toluolsulfinsäure mit Schwefelwasserstoff erhielt und demnächst beschreiben wird. Das alkalische Filtrat von diesen beiden Producten gab nach dem Einengen auf Zusatz von Salzsäure bei 85° schmelzende *p*-Toluolsulfinsäure. Toluolsulphydrat konnte unter den Reactionsproducten nicht gefunden werden; da aber diese Verbindung sich ausnehmend leicht mit Toluolsulfinsäure zu Disulfid umsetzt:



so darf man wohl das Fehlen derselben auf diese Reaction zurückführen und somit annehmen, dass das Toluoldisulfoxyd sich gegen Schwefelwasserstoff durchaus analog dem Benzoldisulfoxyd verhält. Dafür spricht auch die Thatsache, dass in dem in Wasser unlöslichen Reactionsproducte reichlichere Mengen von Toluoldisulfid enthalten waren, als etwa allein aus der Toluolsulfinsäure neben dem Toluoltetrasulfide hätten entstehen können.

III. Aethylester der Thiobenzolsulfonsäure (Aethylphenyldisulfoxyd).

Die alkoholische Lösung dieses Esters wurde in der Kälte mit dem Gase anhaltend behandelt. Reichliche Abscheidung von Schwefel. Das alkoholische Destillat der Flüssigkeit enthält Aethylmercaptan

(nachgewiesen durch Ueberführung desselben in bei 76° schmelzendes Mercaptid mittelst Quecksilberoxyds). Der Destillationsrückstand weist ausser freier Benzolsulfinsäure (ihr Baryumsalz enthält 32.6 pCt. Baryum) durch Schwefelammonium zu Phenyldisulfid reducirbare höhere Sulfide auf. Verlauf der Reaction also analog der sub I besprochenen.

IV. Aethylenester der Thiobenzolsulfonsäure.

Etwa 5 g dieser Verbindung wurden bei gelinder Wärme in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es schied sich nach einiger Zeit Schwefel und ein harziger festweicher Körper: *x* aus. Als die Menge desselben nicht mehr zunahm, wurde die Operation unterbrochen und die alkoholische von *x* getrennte Lösung zur Nachweisung des etwa darin enthaltenen Aethylensulfhydrats destillirt. Das Destillat roch entschieden nach dieser Verbindung und gab beim Stehen an der Luft die in der vorstehenden Abhandlung über Ester der Thiosulfonsäuren mit zweiwerthigen Alkylen, auf Seite 2083 erwähnten, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslichen Producte, in welche das Aethylenmercaptan unter denselben Umständen verwandelt wird. Der Destillationsrückstand lieferte, mit Wasser versetzt, eine reichliche Menge eines öligen Productes, das sich durch Schwefelammon leicht in bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid überführen liess: Benzoltetrasulfid. Der oben erwähnte unlösliche Körper *x* gab an siedenden Alkohol nur Spuren, anscheinend Aethylensulfhydrat ab. Was in heissem Alkohol sich nicht löste, schmolz zwischen 110 und 115° und bestand wahrscheinlich im wesentlichen aus Producten der gegenseitigen Einwirkung von Benzolsulfinsäure und Aethylenmercaptan (s. die Abhandlung über Thiosulfonsäureester mit zweiwerthigen Alkylen S. 2084). Concentrirte Salpetersäure wirkte schon in der Kälte darauf lebhaft unter Bildung von Aethylendisulfonsäure ein, die beim Verdunsten der salpetersauren Lösung in Gestalt einer strahlig krystallinischen Masse zurückblieb.

0.2565 g des daraus dargestellten, bei 120° getrockneten Baryumsalzes gaben 0.1835 g Baryumsulfat = 0.1079 Baryum = 42.1 pCt. Die Formel $C_2H_4(SO_3)_2 Ba$ verlangt 42.15 pCt. Baryum.

Hiernach verhält sich der Aethylenester der Thiobenzolsulfonsäure gegen Schwefelwasserstoff analog den oben erwähnten Estern von Thiosulfonsäuren mit einwerthigen Alkoholradikalen.