

wurde ein bei etwa 240° schmelzendes, noch nicht näher untersuchtes Condensationsproduct erhalten.

Die Untersuchung soll fortgeführt und, da gerade das Arbeiten im Ammoniakstrom bei Einwirkung von Hydrazinhydrat und auch substituirten Hydrazinen auf organische Halogenverbindungen von Vortheil zu sein scheint, entsprechend ausgedehnt werden.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität, 23. August 1904.

### 553. A. Binz: Ueber die Einwirkung [von Dimethylsulfat auf Natriumhydrosulfit.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. October 1904.)

Erwärmt man festes Natriumhydrosulfit<sup>1)</sup> mit der Hälfte seines Gewichtes Dimethylsulfat einige Minuten auf etwa 70° und extrahirt dann mit siedendem Alkohol, so scheiden sich reichlich Krystalle aus, die die charakteristischen Eigenschaften des methylthioschwefelsauren Natriums zeigen. Seine Entstehung ist darauf zurückzuführen, dass Natriumhydrosulfit sich leicht zu [Thiosulfat und Pyrosulfit umsetzt:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ]<sup>2)</sup>, und dass zugleich das Dimethylsulfat veresterend einwirkt.

Wird die Alkoholextraction unterlassen, dagegen das Erhitzen am absteigenden Kühler bei 70° oder darüber hinaus fortgesetzt, so entweichen Schwefeldioxyd und ein übelriechendes Oel, das Methylsulfid und -Disulfid enthält<sup>3)</sup>, und schliesslich, bei etwa 200°, tritt ein weisses, grosskrystallinisches Sublimat auf. Dieselben Krystalle finden sich bei der Fractionirung des Oeles im Destillationsrückstand. Sie wurden ferner in geringer Menge erhalten bei zweistündigem Schütteln von Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat in verdünnter Natronlauge, Entfernen des Wassers im Vacuum und Erhitzen des Salzkuchens bei gewöhnlichem Druck.

<sup>1)</sup> Berntsen und Bazlen, diese Berichte 33, 126 [1900]. Das Salz wurde mir von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in liberalster Weise zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

<sup>2)</sup> Berntsen, Ann. d. Chem. 208, 161 [1881]; [vergl. J.] Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 59 [1903].

<sup>3)</sup> Bekanntlich entstehen durch das Erhitzen von Alkylthiosulfaten Disulfide (Bunte, diese Berichte 7, 648 [1874]). Durch Reduction, die hier das Natriumhydrosulfit veranlassen kann, geben sie Sulfide.

Die Krystalle schmolzen nach dem Umlösen in Alkohol bei 110° und erwiesen sich als identisch mit Dimethylsulfon.

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ . Ber. C 25.5, H 6.4.

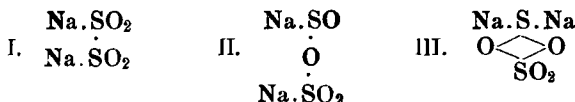
Gef. » 25.1, » 6.0.

Ausbeute aus 170 g technischem Natriumhydrosulfit etwa 3.5 g reiner Substanz. Offenbar verwandelt sich die Hauptmenge des Hydrosulfits während der Reaction in Thiosulfat und Pyrosulfit.

Zu keinem der letztgenannten Körper steht Dimethylsulfon in ersichtlicher Beziehung, wohl aber kann man sich vorstellen, dass das Hydrosulfit verestert wird, und dass der Ester zerfällt:



Danach sind für Natriumhydrosulfit die Structurbilder



denkbar. I. ist bereits in Erwägung gezogen und durch den richtigen Einwand entkräftet worden<sup>1)</sup>, dass ein derartig gebauter Körper bei der Oxydation Dithionat geben müsste; anstatt dessen bildet sich aber Pyrosulfit, oder bei Gegenwart von Wasser Bisulfit. Formel I. erklärt ferner nicht die Leichtigkeit, mit der sich Hydrosulfit zu Thiosulfat und Pyrosulfit umlagert. Diesen Verhältnissen entsprechen nur Configurationen mit anderer und zwar mit lockerer Schwefelsauerstoffbindung wie in II. und III<sup>2)</sup>. Inwieweit sie berechtigt sind, soll durch weitere Versuche geprüft werden.

<sup>1)</sup> J. Meyer, a. a. O. S. 61.

<sup>2)</sup> Gelegentlich der Mittheilung dieser Formulierungen auf der diesjährigen Naturforscherversammlung erklärte A. Bernthsen zustimmend und unter Zurückweisung der Ansicht von H. Bucherer und A. Schwalbe über die Hydrosulfite (Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 1447 [1904], dass nach Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, deren Veröffentlichung bevorsteht, die beiden Schwefelatome sehr wahrscheinlich durch Vermittlung von Sauerstoff gebunden sind (vergl. Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 1514 [1904] und Chem.-Ztg. 28, 924 [1904]).