

leicht aufgenommen und krystallisiert daraus beim Abkühlen in äußerst feinen, biegsamen Nadelchen, die meist zu dichten, klumpigen Aggregaten verwachsen sind.

Bei obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Adolf Sonn aufs eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage.

In gleicher Art lassen sich nach den Beobachtungen des Hrn. Freudenberg Kombinationen der Vanillinsäure mit Glykokoll, *p*-Oxybenzoësäure und Vanillin darstellen.

Endlich habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Krämer einige Erfahrungen über die Darstellung von Ketonen mittels der Chloride der Carbomethoxy-phenolcarbonsäuren gesammelt. Carbomethoxy-*p*-oxybenzoylchlorid läßt sich mit Benzol durch Aluminiumchlorid in Carbomethoxybenzophenon und dieses durch Verseifung in das schon bekannte *p*-Oxybenzophenon verwandeln.

Ferner haben wir aus Tricarbomethoxygalloylchlorid mit Quecksilberdimethyl das entsprechenden Tricarbomethoxyderivat des Acetophenons dargestellt, das sich ebenfalls verseifen läßt.

Über diese Resultate wird in nächster Zeit an anderer Stelle berichtet werden.

31. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Säuren auf Natrium-äthylthiosulfat.

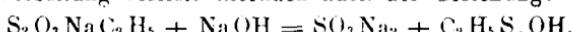
[III. Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Januar 1909.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von Alkalien auf Natrium-äthylthiosulfat einerseits Natriumsulfit entsteht und andererseits eine schwefelhaltige Äthylverbindung, welche an Arsenit Sauerstoff abgibt unter Bildung von Mercaptan. Da 1 Mol. Natriumäthylthiosulfat 1 Mol. Natriumsulfit lieferte, sprach ich die Vermutung aus, daß die schwefelhaltige Verbindung Thioäthyl-hydroperoxyd sein könnte, d. h. ein Äthylhydroperoxyd, in welchem 1 Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt wäre:



Die Verseifung verliefe hiernach nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 41, 1650 [1908].

Andererseits batte H. Bunte¹⁾) gefunden, daß die Verseifung des Natriumäthylthiosulfats unter dem Einflusse von Säuren so verläuft, daß die eine Hälfte des Schwefels des Esters als Schwefelsäure vorgefunden wird, die andere als Mercaptan. Bunte gibt für die Verseifung folgende Gleichung:



Bekanntlich wird dieser Befund Bунtes als Beweis für die Auffassung des Natriumthiosulfats als eines Sulfats, in dem ein Hydroxylsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist, betrachtet:



Ich habe die Verseifung des Natriumäthylthiosulfats unter der Wirkung von Säuren von neuem untersucht und dabei im Gegensatze zu Bunte gefunden, daß, wie bei der alkalischen Verseifung schweflige Säure auftritt, allerdings nicht in derselben Menge wie dort, nämlich 1 Mol. Schwefligsäure auf 1 Mol. Ester, sondern ich fand auf 3 Mol. Ester im äußersten Falle fast bis zu 1 Mol. Schwefligsäure, meist jedoch weniger; aber die Entstehung von schwefliger Säure wurde immer beobachtet, ob in konzentrierter oder verdünnter Lösung, ob bei Gegenwart von viel oder wenig Säure gearbeitet wurde. Daneben fand ich Diäthyldisulfid und außerdem, wie Bunte, Schwefelsäure und Mercaptan.

Daß auch bei der sauren Verseifung schweflige Säure auftritt, scheint mir sehr bemerkenswert zu sein. Nach dem Verlaufe der alkalischen Verseifung, bei der ausschließlich Sulfit und gar kein Sulfat entsteht, glaube ich dies so erklären zu können, daß die Verseifung in saurer Lösung ebenso verläuft, wie in alkalischer, nämlich, daß sich zunächst schweflige Säure und Thioäthylhydroperoxyd bilden, daß aber die schweflige Säure in saurer Lösung auf das Thioäthylhydroperoxyd einwirkt unter Bildung von Sulfat, Mercaptan und Diäthyldisulfid, wozu sie in alkalischer Lösung nicht befähigt ist:

1. $\text{S}_2\text{O}_3\text{HC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S.OH}$.
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.OH} + \text{SO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{SO}_3$.
3. $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{S.OH} + \text{SO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Würde die schweflige Säure nur nach Gleichung 2 mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.OH}$ reagieren, so würde man natürlich nur Mercaptan und Schwefelsäure finden, aber bei Gleichung 3 reagiert 1 Mol. Schwefligsäure mit 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.OH}$, und daher bleibt ein Teil der schwefligen Säure als solche

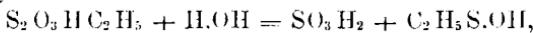
¹⁾ Diese Berichte 7, 646 [1874].

vorhanden. Wieviel das ist, ist von den Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen abhängig.

Daß schweflige Säure in saurer Lösung auf Thioäethylhydroperoxyd in der angegebenen Weise einwirkt, habe ich noch besonders konstatiert. Dazu habe ich die bei der alkalischen Verseifung des Natriumäethylthiosulfats entstehende Flüssigkeit, welche gemäß der Gleichung:



Sulfit und Thioäethylhydroperoxyd enthält, angesäuert und verschlossen einige Zeit erhitzt stehen gelassen. Ich fand dann, daß sich eine nicht unbedeutende Menge Sulfat gebildet hatte. Hiernach ist es als ziemlich sicher anzusehen, daß auch in saurer Lösung bei der Verseifung des Natriumäethylthiosulfats zuerst schweflige Säure und Thioäethylhydroperoxyd entstehen nach:



und erst durch spätere Einwirkung der schwefligen Säure auf Thioäethylhydroperoxyd Schwefelsäure, Mercaptan und Diäthyldisulfid.

Aus dem irrtümlichen Befunde Bunes, der Äthylester des Natriumthiosulfats zerfalle bei der sauren Verseifung glatt in gleiche Moleküle Schwefelsäure und Äthylmercaptan, wurde, wie oben erwähnt, die Konstitution der Thioschwefelsäure als einer Schwefelsäure, in welcher ein Hydroxylsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist, abgeleitet. Ich werde in einer weiteren Abhandlung demnächst den Beweis zu erbringen versuchen, daß die Verseifung des Esters in schweflige Säure und Thioäethylhydroperoxyd mit dieser Konstitution nur schwer in Einklang zu bringen ist, daß vielmehr die Reaktionen der unterschwefligen Salze und Ester nur durch die Annahme von zwei verschiedenen (isomeren) Formen der unterschwefligen Säure als



in einwandfreier Weise erklärt werden können.

Experimenteller Teil.

A. Qualitativer Nachweis der bei der Verseifung von Estersalzen der Thioschwefelsäure in saurer Lösung entstehenden Körper.

Die zu den folgenden Versuchen verwendeten Estersalze wurden auf einen Gehalt an anorganischem Thiosulfat, Sulfat und Sulfit besonders untersucht und als vollständig frei davon gefunden. Sie lösten sich in erwärmtem Alkohol glatt auf.

Kaliumäethylthiosulfat (von mir dargestellt). 0.5 g Sbst.: 0.240 g $\text{SO}_4\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{KC}_2\text{H}_5$. Ber. K 21.71. Gef. K 21.54.

Natriumäethylthiosulfat (von mir dargestellt). 0.3226 g Sbst.: 0.1406 g $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5$.

Ber. Na 14.03. Gef. Na 14.1.

Natriumäethylthiosulfat (C. A. F. Kahlbaum). 0.7288 g Sbst.: 0.2871 g $\text{SO}_4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5 + 1\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Na 12.65. Gef. Na 12.78.

1. Einwirkung von Phosphorsäure auf Kaliumäethylthiosulfat.

Bringt man zu einer Lösung von 5 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)$ in 15 g Wasser 100 ccm 20-prozentiger Phosphorsäure und erhitzt zum Sieden, so beobachtet man anfangs nur schwachen Mercaptangeruch, Sulfit ist gar nicht und Sulfat nur in sehr geringem Maße nachweisbar. Die Äethylthioschwefelsäure ist also im Gegensatze zur Thioschwefelsäure verhältnismäßig ziemlich beständig. Wird die Lösung bei fortgesetztem Erhitzen konzentrierter, so tritt plötzlich starker Mercaptangeruch auf, außerdem wird Kaliumjodat-Stärke-Papier sofort geblätzt und rasch wieder entfärbt; es wird also schweflige Säure in erheblicher Menge entwickelt. In der Reaktionsflüssigkeit entsteht nunmehr mit Salzsäure und Chlorbarium ein starker Niederschlag von Bariumsulfat, sie enthält somit Schwefelsäure. Die die organischen Schwefelverbindungen und schweflige Säure enthaltenden Dämpfe werden in eine alkoholische Suspension von Quecksilberoxyd geleitet, wobei schweflige Säure als Sulfit und Mercaptan als Quecksilbermercaptid gebunden wird und wegen ihrer schweren Löslichkeit leicht durch Filtration entfernt werden können. Dieser Rückstand, mit Alkohol ausgekocht, scheidet beim Erkalten silberglänzende, fast geruchlose Blättchen von Quecksilberäthylmercaptid mit dem Schmp. 77—78° aus, und mit Phosphorsäure erhitzt, entwickelt sich schweflige Säure.

Das noch nach organischen Schwefelverbindungen riechende alkoholische wäßrige Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterließ ein nach Knoblauch riechendes Öl, welches sich als Diäthyldisulfid $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ herausstellte. Ich unterwarf es mit Zink und Schwefelsäure der Destillation und erhielt aus dem Destillat mit Quecksilberoxyd das bei 77—78° schmelzende Quecksilberäthylmercaptid.

2. Einwirkung von Phosphorsäure auf Natriumäethylthiosulfat.

In einer Druckflasche wurde eine Lösung von 5 g $\text{S}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ (Kahlbaum) in 15 g Wasser und 20 ccm sirupdicker Phosphor-

säure 12 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen der Flasche war außer Mercaptangeruch noch der stechende Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmbar, Kaliumjodat-Stärke-Papier wurde augenblicklich geblättert und schnell wieder entfärbt. Auf der Flüssigkeit schwamm ein Öl, welches mit Quecksilberoxyd das bei 76—77° schmelzende Quecksilberäthylmercaptid lieferte. Die wäßrige Lösung enthielt viel Schwefelsäure.

Ebenso wie Phosphorsäure wirken noch andere Säuren ein wie Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure.

B. Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Das betreffende Estersalz wurde in ausgekochtem Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 unter Durchleitern von Kohlensäure der Destillation unterworfen. Im Rückstande wurde die gebildete Schwefelsäure bestimmt. Die überdestillierenden Dämpfe von schwefliger Säure und organischen Thioverbindungen wurden in ca. $\frac{1}{10}$ -n. starke Jod-Jodkalium-Lösung eingeleitet. Das überschüssige Jod und die Thioverbindungen durch Erhitzen vertrieben und im Rückstand die Schwefelsäure in bekannter Weise gefällt.

Die folgende Tabelle enthält die gefundenen Mengen schwefliger Säure und Schwefelsäure zum Vergleich mit den nach Buntes Angaben berechneten Mengen als Bariumsulfat.

Zusammensetzung des Estersalzes	Angew. Menge in g	Gefundene Menge SO_2 als BaSO_4	Gefundene Menge SO_3 als BaSO_4	Berechnete Menge SO_3 als BaSO_4 nach Buntes Gleichung
$\text{S}_2\text{O}_3\text{KC}_2\text{H}_5$	0.2254	0.0902	0.2034	0.2916
	0.4508	0.0805	0.4925	0.5838
	1.6468	0.3546	1.7428	2.1320
	0.8234	0.1842	0.8714	1.0662
$\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	0.2277	0.0725	0.2106	0.2916
	0.3644	0.0928	0.3615	0.467