

197. Paul Baumgarten:
Zur Kenntnis der Phenyl-thioschwefelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

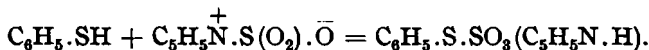
(Eingegangen am 14. April 1930.)

Die organischen Thio-schwefelsäuren der Formel $R.S.SO_3H$ entstehen in Gestalt ihrer schön krystallisierenden Alkalisalze durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Alkali-thiosulfate. In dieser Weise sind die verschiedensten Alkyl-thioschwefelsäuren dargestellt worden. Die Methode versagt aber bei der Gewinnung von Aryl-thioschwefelsäuren. Halogen-kohlenwasserstoffe mit aromatisch gebundenem Halogen reagieren nicht mit Alkali-thiosulfat¹⁾. Ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Aryl-thioschwefelsäuren ist bisher nicht aufgefunden worden. Daher blieben auch die einfachen Aryl-thioschwefelsäuren und ihr Typus, die Phenyl-thioschwefelsäure, unbekannt.

Bekannt sind bisher nur gewisse im Aryl substituierte Thio-schwefelsäuren, wie Dioxy-aryl]-thioschwefelsäuren²⁾ oder [Diamino-aryl]-thioschwefelsäuren³⁾, welche aus Chinonen und Natrium-thiosulfat bzw. aus Phenylendiaminen und Natrium-thiosulfat in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen, und die [Anthracyl-9]-thioschwefelsäure⁴⁾, welche aus [Anthracyl-9]-dithiochlorid und Natriumsulfit dargestellt wird.

Eine Methode, welche es auch gestattet, die einfachen Aryl-thioschwefelsäuren zu gewinnen, besteht nun in der direkten Sulfonierung der Sulfhydryl-Gruppe der Mercaptane. Die sonst üblichen Sulfonierungsmittel versagen allerdings in diesem Falle, doch kommt man mittels der *N*-Pyridinium-sulfonsäure⁵⁾ von der Formel $C_5H_5N^+.S(O_2).O$ leicht zum Ziel. Die *N*-Pyridinium-sulfonsäure ist zu den verschiedenartigsten Sulfonierungen befähigt⁶⁾, und in ähnlicher Weise, wie sie Natriumsulphydrat zu Thio-sulfat sulfoniert, so kann sie auch Mercaptane in *S*-Mercaptan-sulfonsäuren, d. h. in die entsprechenden Thio-schwefelsäure-ester, überführen.

Die Reaktion verläuft bei Verwendung von Thio-phenol nach folgender Gleichung:



Es entsteht hierbei in quantitativer Ausbeute das gut krystallisierende Pyridiniumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure, von dem aus ihre anderen Salze leicht zugänglich sind. So erhält man ihre Alkalisalze durch Umsetzung des Pyridiniumsalzes mit Alkali-alkoholaten in alkoholischer Lösung.

Die Alkalisalze der Phenyl-thioschwefelsäure sind in neutraler, wäßriger Lösung recht beständig. Auch in saurer Lösung ist die Beständigkeit der Phenyl-thioschwefelsäure verhältnismäßig groß. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung weist selbst nach mehrwöchigem Stehen bei Raum-Temperatur kaum Anzeichen einer Zersetzung auf. Bei erhöhter Temperatur

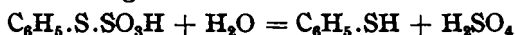
¹⁾ A. Slator u. D. F. Twiss, Journ. chem. Soc. London **95**, 98 [1909], **105**, 1672 [1914]. ²⁾ C. **1906**, II 1466. ³⁾ A. Bernthsen, A. **251**, 1 [1889].

⁴⁾ P. Friedländer u. A. Simon, B. **55**, 3969 [1922].

⁵⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

⁶⁾ P. Baumgarten, B. **59**, 1976 [1926].

ist die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend größer; doch erfordert die einigermaßen quantitative Zersetzung, welche ähnlich wie beim Äthyl-thiosulfat⁷⁾ nach der Gleichung:

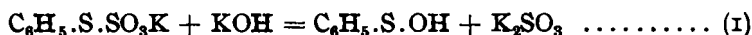


unter Bildung von Thio-phenol und Schwefelsäure verläuft, recht beträchtliche Zeit. Eine 3-proz. Kalium-phenylthiosulfat-Lösung, welche mit Salzsäure stark angesäuert wird, ist z. B. nach $7\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 85° nur zu 42% zersetzt. Der nicht zersetzte Anteil der Phenyl-thioschwefelsäure kann übrigens nach Neutralisation der Lösung mit Kalilauge durch Eindampfen als Kaliumsalz zurückgewonnen werden. Wesentlich schneller erfolgt die Zersetzung in saurer Lösung, wenn man die verdünnten Lösungen durch Eindampfen mehr und mehr konzentriert, und bei vollendetem Eindampfen wird sie quantitativ.

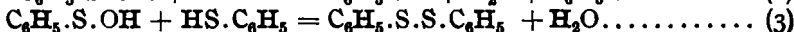
Darum gelang es auch nicht, die Phenyl-thioschwefelsäure, obwohl sie in verdünnteren Lösungen und bei Zimmer-Temperatur sehr beständig ist, in reiner Form zu isolieren. Beim Versuch, die aus dem Kaliumsalz mit der berechneten Menge Perchlorsäure in Freiheit gesetzte Phenyl-thioschwefelsäure im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur bis zur Wasser-Freiheit zu konzentrieren, erhielt man immer nur ihre Spaltprodukte. Die Phenyl-thioschwefelsäure zeigt ein ähnliches Verhalten wie viele andere, namentlich starke Mineralsäuren, welche in Gegenwart einer genügenden Menge Wasser sehr stabil sind, bei weitergehender Entwässerung aber zerfallen.

Viel weniger beständig als in neutraler oder saurer Lösung sind die Salze der Phenyl-thioschwefelsäure in alkalischer Lösung. Versetzt man eine Phenyl-thiosulfat-Lösung mit Alkalilauge, so tritt schon nach wenigen Augenblicken eine Trübung der Lösung ein. Diese verstärkt sich, und schließlich scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Diphenyldisulfid aus. Als weitere Reaktionsprodukte treten schweflige Säure und Benzol-sulfinsäure auf, welche als Alkalisalze in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleiben.

Um die Bildung dieser drei Reaktionsprodukte verständlich zu machen, muß man eine stufenweise Reaktionsfolge annehmen. Am einfachsten stellt sich der Reaktionsverlauf unter Annahme folgender Reaktion als erster Stufe dar:



Es entsteht neben Kaliumsulfid eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$. Eine Verbindung gleicher Konstitution, die Benzol-sulfensäure, bildet sich, wie H. Lecher⁸⁾ gezeigt hat, bei der alkalischen Hydrolyse von Phenyl-schwefelchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$, doch ebenfalls nur als unbeständiges Zwischenprodukt. In der alkalischen Reaktionsflüssigkeit erfolgt nämlich nach den Gleichungen:



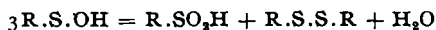
sofort eine weitere Umsetzung, und als Endprodukte werden nur Diphenyldisulfid und benzol-sulfinsaures Salz gefunden. Da nun bei der alkalischen Hydrolyse des Phenyl-thiosulfats die nämlichen Produkte, Disulfid und sulfinsaures Salz, gefunden werden, und zwar annähernd in

⁷⁾ Bunte, B. 7, 647 [1874].

⁸⁾ B. 58, 410 [1925].

Ausbeuten, wie sie durch die drei obigen Gleichungen gegeben sind, und auch die Menge des gefundenen Sulfits der gemäß Gleichung I berechneten entspricht, so kann man die alkalische Hydrolyse von Phenyl-thiosulfat zwanglos durch die Gleichungen 1–3 wiedergeben.

Das Auftreten von Verbindungen der Formel $R.S.OH$ bei der alkalischen Hydrolyse von Alkyl-thiosulfaten, Gleichung 1 entsprechend, ist schon von A. Gutmann⁹⁾ angenommen worden. Gutmann bezeichnete diese primären Spaltprodukte als Thio-alkyl-hydroperoxyde und führte auf ihre Anwesenheit die Oxydationswirkungen alkalischer Alkyl-thiosulfat-Lösungen auf Arsenik zurück. Gutmann klärte aber nicht den völligen Verlauf der Alkyl-thiosulfat-Hydrolyse auf und übersah die eigentlichen Reaktionsprodukte, Disulfid und Sulfinsäure. Das Auftreten von Disulfid konnten Price und Twiss¹⁰⁾ feststellen. Sie erklärten aber dessen Bildung ohne Annahme von intermediär auftretendem Thio-alkyl-hydroperoxyd. Sulfinsäure als Reaktionsprodukt wurde von E. Fromm¹¹⁾ nachgewiesen und sachgemäß, als durch Disproportionierung der Verbindung $R.S.OH$ nach der aus 2 und 3 zusammengezogenen Gleichung:



gebildet, aufgefaßt. Fromm schließt sich also der Gutmannschen Anschauung betreffs der Annahme von Thio-alkyl-peroxyden als Zwischenprodukten an.

Gestützt auf unsere heutigen Kenntnisse der Thio-alkyl-peroxyde, welche aus Aryl-schwefelchloriden in freiem Zustande oder in Gestalt einfacher Derivate von Zincke¹²⁾, Fries¹³⁾ und Lecher¹⁴⁾ isoliert und studiert worden sind, und welche nach einem Vorschlage von Fries als Sulfensäuren bezeichnet werden, konnten wir die Bildung sämtlicher, bei der alkalischen Hydrolyse der Phenyl-thioschwefelsäure entstehender Reaktionsprodukte zwanglos und eindeutig durch die Annahme von Benzol-sulfensäure als Zwischenprodukt erklären. Auch bei der alkalischen Hydrolyse von Alkyl-thioschwefelsäuren wird man daher unter Berücksichtigung der hierbei aufgefundenen, oben angeführten Resultate und in Übereinstimmung mit der Gutmann-Frommschen Anschauung Alkyl-sulfensäuren als Zwischenprodukte annehmen und die Bildung der Reaktionsprodukte durch ein den Gleichungen 1–3 entsprechendes Schema wiedergeben müssen.

Beschreibung der Versuche.

Sulfonierung von Thio-phenol.

1 Mol Thiophenol wird mit 1 Mol gut getrockneter *N*-Pyridinium-sulfonsäure¹⁵⁾ gemischt und das Gemenge unter Umrühren wenige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet sich ein wasserklarer Sirup, welcher in kurzer Zeit unter Wärme-Entwicklung zu einem harten Krystallkuchen erstarrt. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Das entstandene

⁹⁾ B. 40, 2821 [1907], 41, 1651 [1908], 48, 1162 [1915].

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 98, 1395, 1401 [1908], 97, 1175 [1910]; B. 41, 4375 [1908].

¹¹⁾ B. 41, 3407 [1908], 42, 3816 [1909].

¹²⁾ Zusammenstellung der Literatur: B. 55, 1474 [1922].

¹³⁾ B. 45, 2965 [1912], 52, 2170 [1919].

¹⁴⁾ B. 58, 409 [1925].

¹⁵⁾ B. 59, 1168 [1926]. — *N*-Pyridinium-sulfonsäure, welche mittels Chlorsulfonsäure-esters hergestellt wird, ist im Vakuum über Phosphorpentoxyd zu trocknen.

Pyridiniumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure,
 $C_6H_5 \cdot S \cdot SO_3(C_5H_5N \cdot H)$,

wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert und dabei in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 89—91° (unkorr.) erhalten.

0.2623 g Subst.: 0.4717 g CO_2 , 0.1009 g H_2O . — 0.1672 g Subst.: 7.70 ccm N (20°, 733.5 mm, korr.). — 0.2438 g Subst.: 0.4236 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}O_3NS_2$ (269.24). Ber. C 49.03, H 4.12, N 5.20, S 23.82.

Gef. „ 49.04, „ 4.30, „ 5.18, „ 23.86.

Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich.

Durch Umsatz der gesättigten alkohol. Lösung von Pyridiniumsalz mit der berechneten Menge Alkalialkoholat in wenig Alkohol erhält man die Alkalisalze. Das

Kaliumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot S \cdot SO_3K$, fällt aus der alkohol. Lösung nahezu quantitativ aus. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Glänzende Schuppen von rhombischem bzw. sechseckigem Umriß.

0.1792 g Subst.: 0.2094 g CO_2 , 0.0387 g H_2O . — 0.1613 g Subst.: 0.3257 g $BaSO_4$. — 0.2935 g Subst.: 0.1110 g K_2SO_4 .

$C_6H_5O_3S_2K$ (228.28). Ber. C 31.54, H 2.21, S 28.10, K 17.13.

Gef. „ 31.87, „ 2.41, „ 27.73, „ 16.97.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Alkohol nur wenig, in Wasser ziemlich leicht löslich. Doch kann es auch aus wenig Wasser umkrystallisiert werden. Die verdünnte wäßrige Lösung kann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation und bis zur Trockne eingedampft werden, ohne daß eine nennenswerte Zersetzung des Kaliumsalzes eintritt.

In ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz kann das

Natriumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure, $C_6H_5 \cdot S \cdot SO_3Na$, aus Pyridiniumsalz und Natriumalkoholat dargestellt werden. Doch bleibt das Natriumsalz in der alkohol. Reaktionsflüssigkeit gelöst, wird aber durch Äther quantitativ als feiner, krystallinischer Niederschlag (unter dem Mikroskop: Haufwerk feiner Nadeln) ausgefällt.

0.1941 g Subst.: 0.0627 g Na_2SO_4 .

$C_6H_5O_3S_2Na$ (212.18). Ber. Na 10.84. Gef. Na 10.46.

Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther nicht löslich.

Zersetzung der Phenyl-thioschwefelsäure in saurer Lösung.

Eine 3.5-proz. Kalium-phenylthiosulfat-Lösung (5 ccm), welche mit 1 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.12$) und einigen Tropfen Bariumchlorid-Lösung versetzt worden war, gab auch nach 4-wöchigem Stehen bei Zimmer-Temperatur keinen Niederschlag von Bariumsulfat.

Je 5 ccm einer Kalium-phenylthiosulfat-Lösung (3.5181 g Subst. in 100 ccm Wasser), die mit je 1 ccm konz. Salzsäure ($d = 1.12$) versetzt worden waren, wurden in bedecktem Reagensglas verschiedene lange Zeit auf 85° erhitzt. Nach dem Erhitzen wurde jede Probe auf 200 ccm aufgefüllt und die neben Thio-phenol entstandene Schwefelsäure aus siedender Lösung in einem Guß mit 1-proz. heißer Bariumchlorid-Lösung gefällt.

Man hielt noch ungefähr 10 Min. gerade am Sieden und filtrierte dann das Bariumsulfat ab.

Versuch I: Dauer des Erhitzens $\frac{1}{2}$ Stde. 0.1759 g Kaliumsalz: 0.0112 g BaSO_4 , 6.23 % Kaliumsalz zersetzt.

Versuch II: Dauer des Erhitzens 4 Stdn. 0.1759 g Kaliumsalz: 0.0446 g BaSO_4 , 24.8 % Kaliumsalz zersetzt.

Versuch III: Dauer des Erhitzens $7\frac{1}{2}$ Stdn. 0.1759 g Kaliumsalz: 0.0762 g BaSO_4 , 42.36 % Kaliumsalz zersetzt.

Neutralisiert man eine der erhitzten Proben, bevor man sie zur Bariumsulfat-Fällung mit Wasser verdünnt, mit 1-n. Kalilauge gegen Methylorange, dampft auf dem Wasserbade ein und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man den unzersetzten Teil des Kaliumsalzes in reiner Form zurück.

0.1759 g Kaliumsalz in 5 ccm Wasser wurden mit 1 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Es wurde in Wasser und Salzsäure aufgenommen und abermals eingedampft. Im Rückstand wurde die Schwefelsäure bestimmt. Gef. 0.1739 g BaSO_4 ; ber. (für totale Hydrolyse) 0.1779 g BaSO_4 .

Es wurde versucht, die freie Phenyl-thioschwefelsäure zu isolieren. Zu diesem Zwecke versetzte man 1.3 g Kaliumsalz in kalt gesättigter Lösung mit 1.4 ccm verd. Perchlorsäure (0.391 g HClO_4 /ccm), ließ 15 Min. auf Eis stehen, saugte vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab und dampfte das Filtrat im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure ein. Man erhielt Diphenyldisulfid, Thio-phenol, Schwefelsäure und schweflige Säure als Zersetzungsprodukte.

Zersetzung der Phenyl-thioschwefelsäure in alkalischer Lösung.

3.85 g Kaliumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure, in 15 ccm Wasser gelöst, werden mit 30 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt. Nach wenigen Augenblicken schon tritt eine milchige Trübung auf, die sich mehr und mehr verstärkt, und schließlich scheidet sich ein weißer, krystalliner Niederschlag von Diphenyldisulfid aus. Man beläßt die Reaktionsflüssigkeit 16 Stdn. bei Raum-Temperatur. Alsdann filtrierte man das ausgeschiedene Diphenyldisulfid ab, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es auf Ton. Ausbeute 1.2 g, ber. 1.23 g. Schmp. 61° . Das Filtrat wird ausgeäthert, um noch Spuren von Disulfid zu entfernen, dann wird es mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei starke Schwefeldioxyd-Entwicklung einsetzt, und darauf 4- bis 5-mal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird nach kurzem Trocknen mittels Natriumsulfats eingedampft. Sie hinterläßt farblose Krystallnadeln von Benzol-sulfinsäure, die auf Ton abgepreßt werden. Ausbeute 0.53 g, ber. 0.8 g. Die Substanz hat nach Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt ($83-84^\circ$) und zeigt alle Reaktionen der Benzol-sulfinsäure.

Die Menge des bei der alkalischen Hydrolyse gebildeten Sulfites wurde bei einem anderen Versuche bestimmt: 2.3 g Kaliumsalz der Phenyl-thioschwefelsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit 20 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt. Nach 20-stdg. Stehen wird das ausgeschiedene Diphenyldisulfid abfiltriert und das Filtrat auf 50 ccm aufgefüllt. Dieses gibt mit Bariumchlorid einen Niederschlag von Sulfid, der sich in Salzsäure restlos

auflöst. Es bildet sich bei der alkalischen Hydrolyse also keine Spur von Schwefelsäure.

Je 1 ccm des auf 50 ccm aufgefüllten Filtrates wird mit 5 ccm Wasser verdünnt und zur Ausfällung von Bariumsulfid mit 10-proz. Bariumchlorid-Lösung versetzt. Das ausgefallene Bariumsulfid wird abzentrifugiert und auf der Zentrifuge mit Wasser ausgewaschen. Man spült es in ein Becherglas, versetzt mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natrium-thiosulfat-Lösung zurück. Es werden in mehreren Versuchen 1.1 ccm Thiosulfat-Lösung verbraucht, d. h. dem in 1 ccm des Filtrates vorhandenen Sulfid entsprechen 3.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Man findet demgemäß die Gesamtmenge des gebildeten Kaliumsulfids zu 1.54 g; berechnet sind 1.59 g.

In soda-alkalischer Lösung ist die Hydrolyse von phenyl-thioschwefelsaurem Salz bedeutend geringer, und noch geringer ist sie in bicarbonat-alkalischer Lösung. In Gegenwart von Bicarbonat trübt sich bei Zimmer-Temperatur die wäßrige Lösung eines Phenyl-thiosulfates selbst nach Tagen nicht, und auch in Anwesenheit von Soda ist die Trübung nur undedeutend. Anders beim Kochen. Hier bleibt die bicarbonat-haltige Lösung klar, solange Bicarbonat nicht genügend zersetzt ist, während in einer soda-haltigen Lösung rasch eine starke Trübung eintritt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit verbindlichst.

198. F. Henrich und O. Fleischmann: Über Derivate des Kresorcins (2.4-Dioxy-1-methyl-benzol)

[Aus d. Chem. Universitäts-Laboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Da die orseille- und lackmus-artigen Farbstoffe bisher keine Spaltprodukte lieferten, die sich reinigen und untersuchen ließen, so war man bei der Aufklärung dieser Farbstoffgruppe ganz auf synthetische Versuche angewiesen. F. Henrich hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, wie man aus β -Amino-orscin durch Autoxydation in schwach alkalischer Lösung Farbstoffe dieser Gruppe erhalten kann. Die Bildung dieser Farbstoffe dürfte so vor sich gehen, daß das Amino-phenol erst zum Chinon-imin oxydiert wird¹⁾, und daß dieses dann sich weiter zu indophenol-artigen Farbstoffen umsetzt. Es war von Wichtigkeit, die vermuteten intermediären Phasen dieser Farbstoff-Bildung festzuhalten. Darum war der eine von uns schon längere Zeit bemüht, Chinon-imine aus Amino-orscin und ähnlich konstituierten Körpern darzustellen.

Bereits früher²⁾ haben Henrich und Herold gezeigt, daß sich Amino-orscin mit Silberoxyd und ähnlichen Mitteln nicht zu einem Chinon-imin oxydieren läßt, wohl aber das entsprechende Derivat des Monomethyläthers. Es war von Interesse zu sehen, ob die Monoamino-Derivate des Kresorcins und seines Monomethyläthers sich ähnlich verhalten, wie die des Amino-orscins.

Es mußte zu dem Zweck das Kresorcin in Mononitro-Derivate verwandelt werden. Wir nitrierten daher Kresorcin unter sehr gelinden Bedingungen und erhielten dabei zwei Mononitro-Derivate, von denen

¹⁾ B. 30, 1108 [1897] u. a. a. O.

²⁾ B. 61, 2343 [1928].