

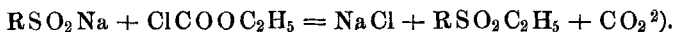
**193. Robert Otto und Adelbert Rössing:
Beiträge zur Kenntniss aromatischer und aliphatischer Thio-
sulfonsäuren.**

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der
technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. April.)

**I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthyläthers
auf Alkalisalze aromatischer Thiosulfonsäuren.**

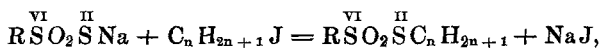
Bereits im Jahre 1885 wurde von uns nachgewiesen¹⁾, dass bei
Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze aroma-
tischer Sulfinsäuren wesentlich unter Abspaltung von Kohlendioxyd
die bis dahin lange vergeblich gesuchten mit den Sulfonen isomeren
Ester der Sulfinsäuren sich bilden:



Diese Reaction, die deshalb ein besonderes Interesse für sich in
Anspruch nehmen durfte, weil sie unter Berücksichtigung der That-
sache, dass bei Einwirkung von Halogenalkylen auf jene Salze Sul-
fone entstehen, wie der eine von uns schon im Jahre 1880 nach-
gewiesen hatte³⁾, die Sulfinsäuren als tautomere Verbindungen zu
erkennen gab von der Constitutionsformel:



liess es angezeigt erscheinen, die Einwirkung von Chlorkohlensäure-
äther auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren experimentell festzustellen.
Es fragte sich, im Falle diese Verbindungen auf einander unter
Abspaltung von Kohlendioxyd reagirten, ob wie bei Einwirkung
von Halogenalkylen auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren gemäss der
Gleichung:



die normalen Ester der Thiosulfonsäuren (sogenannte Disulfoxyde)

¹⁾ Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren.
I. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Diese Berichte
XVIII, 2493.

²⁾ R einen einwerthigen Rest eines aromatischen Kohlenwasserstoffs be-
deutend.

³⁾ R. Otto: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der
Sulfinsäuren. Diese Berichte XIII, 1272.

oder aber mit diesen isomere, etwa der Formel $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{S}}\text{O}\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{O}\overset{\text{II}}{\text{C}}_n\text{H}_{2n+1}$ entsprechende Verbindungen gebildet werden¹⁾.

Die Versuche, über die im Nachstehenden Bericht erstattet werden soll, haben dargethan, dass die Reaction in ganz anderer als der vermutheten und in weit verwickelterer Weise sich vollzieht, dass dabei weder die erwarteten Disulfoxyde mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten noch isomere Verbindungen entstehen, sondern im Wesentlichen Disulfoxyde mit zwei gleichen aromatischen Kohlenwasserstoffresten, Sulfinsäuren, Sulfinsäureester und Thioanhydride von Thio-sulfonsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Schwefel.

1. Versuche mit toluolthiosulfonsaurem Salze.

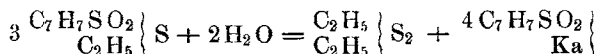
Paratoluolthiosulfonsaures Kalium, mit Weingeist übergossen, wird nach und nach mit so viel Chlorkohlensäureäthyläther in kleinen Antheilen versetzt, dass ein geringer Ueberschuss desselben vorhanden ist, wobei man die Flüssigkeit, welche bald unter Entwicklung von Kohlensäure eine saure Reaction annimmt, zeitweilig mit Kaliumcarbonat neutralisirt und den schliesslichen Ueberschuss des Chlorkohlensäureesters durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Thiosalz beseitigt.

Auf jede Molekel angewandten Thiosalzes ist etwa ein Molekel vom Kohlensäureäther erforderlich. Nach Beendigung der Reaction verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Was dieser und Wasser ungelöst lassen — U — wird gesammelt, die ätherische Lösung verdunstet. Es bleibt ein Oel, welches bald zum Theil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle — K —, welche das Oel absetzt, bestehen zum grössten Theile aus Toluoldisulfoxyd. Durch Umkrystallisiren derselben aus Alkohol resultirten übereinstimmend mit dieser Verbindung bei 77—78° schmelzende Blättchen, welche auch die sonstigen Eigenschaften des Tolylestere der *p*-Toluolthiosulfonsäure zeigten, z. B. bei der Verseifung mit Kali toluolsulfinsäures Kalium und bei 45° schmelzendes *p*-Toluoldisulfid gaben, durch Zinkstaub leicht in toluolsulfinsäures Zink und Zinktolylmercaptid übergeführt wurden.

Das von den Krystallen abgegangene Oel bestand wesentlich aus dem Aethyläther der Toluolsulfinsäure. Dementsprechend gab es bei

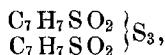
¹⁾ Vergl. R. Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121. Auf S. 120 dieser Abhandlung in dem vorletzten Absatze befindet sich ein Druckfehler, der bei dieser Gelegenheit berichtigt werden möge. Es heisst dort, dass der Toluolthiosulfonsäureäthyläther aus toluolthiosulfonsaurem Kalium dargestellt sei, während es heissen muss: toluolthiosulfonsaurem Natrium. Auf dieses Salz beziehen sich auch die in der Fussnote der Seite angeführten analytischen Daten.

der Verseifung mit Natronlauge, welche äusserst leicht von Statten ging, Alkohol und sulfinsaures Salz, und ging beim Verweilen an der Luft unter Bildung von Alkohol und Toluolsulfonsäure in eine festweiche Masse von Toluoldisulfoxyd über¹⁾. Toluolthiosulfonsäureäthyläther konnte in dem obigen Producte aus dem ätherischen Auszuge nicht enthalten sein, da dasselbe bei der Verseifung, welche zu dem Zwecke unter besonderen Vorsichtsmassregeln vorgenommen wurde, keine Spur von Aethyldisulfid lieferte. Toluolthiosulfonsäureäther liefert aber bei der Zerlegung durch Kali nach Gleichung;



Aethyldisulfid und toluolsulfinsaures Kalium²⁾. Dagegen waren in dem Oele und wahrscheinlich auch in den daraus abgeschiedenen Krystallen — K — kleine Mengen von Thioanhydriden von Toluolthiosulfonsäuren enthalten, wie daraus mit Sicherheit entnommen werden darf, dass dasselbe bei der Verseifung eine Lösung gab, die bei Uebersättigung mit Salzsäure Schwefel abschied und dann Sulfinsäure enthielt (s. u.).

Das mit U bezeichnete wasser- und ätherunlösliche Reactionsproduct wurde nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff — zur Beseitigung von beigemengtem Schwefel — in heissem Eisessig aufgenommen. Die aus der Lösung sich zuerst ausscheidenden Krystalle, welche bei 182° ungefähr schmelzen, besaßen die Eigenschaften und Zusammensetzung des in einer der vorstehenden Abhandlungen von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit J. Tröger³⁾ beschriebenen Thioanhydrides der Toluoldisulftiosulfonsäure:



kurz dort als Pentathionverbindung der Toluolreihe bezeichnet.

0.463 g Substanz gaben 0.7020 g Kohlendioxyd und 0.1462 g Wasser.

0.3055 g Substanz gaben 0.8820 g Baryumsulfat.

	Berechnet nach $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{S}_3$	Gefunden
C	41.4	41.5 pCt.
H	3.5	3.5 „
S	39.4	39.6 „

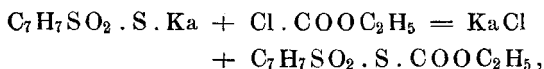
¹⁾ Vergl. die Eigenschaften des Aethyläthers der Paratoluolsulfinsäure in der citirten Abhandlung. Diese Berichte XVIII, 2493.

²⁾ Vergl. R. Otto: Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121, sowie R. Otto und A. Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

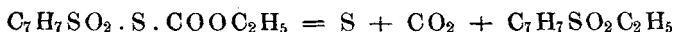
³⁾ Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren.

Die Mutterlauge von dieser Pentathionverbindung lieferte Krystalle von niederen aber nicht glatten Schmelzpunkten, hiernach wie aus ihrem Verhalten bei der Verseifung mit Kali zu schliessen, Gemenge im Wesentlichen der Pentathionverbindung und der bei 133° schmelzenden entsprechenden Trithionverbindung.

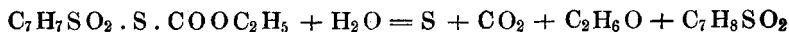
Die von U abgegangene wässrige Flüssigkeit enthielt ausser etwas unveränderten Thiosalzes wesentlich nur sulfinsaures Salz. Toluolsulfonsaures Kalium war nur in ganz untergeordneten Mengen nachzuweisen. Um dem Einwand voll und ganz zu begegnen, das gefundene Disulfoxyd entstände nicht in Folge der eigentlichen Reaction, sondern sei ein secundäres Product der Zersetzung des Sulfinsäureäthers, haben wir bei einem Versuche das unmittelbar nach Beendigung der Reaction ausgeätherte Oel sofort mit Kalilauge behandelt und dabei eine reichliche Menge, aus 20 g Thiosalz 1 g Toluoldisulfid erhalten, entsprechend 3.4 g Disulfoxyd, was nicht möglich gewesen wäre, wenn das Oel nicht Disulfoxyd von vornherein enthalten hätte. Dafür spricht natürlich auch die Abwesenheit von toluolsulfonsaurem Salze in dem Filtrate von U. Endlich bemerken wir noch, dass wir uns durch besondere Versuche auch davon überzeugten, dass bei der Reaction ausser Kohlendioxyd keine gasigen Zersetzungsproducte, namentlich kein Aethylen, kein Chloräthyl und auch kein Kohlenoxysulfid auftraten. Die geruchlosen Gase, die sich entwickelten, traten an Bromwasser nichts ab und wurden von Kalilauge völlig absorbirt. Was nun den Verlauf der complicirten Reaction anlangt, so darf man wohl annehmen, dass zunächst bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf das Thiosalz im Sinne der Gleichung:



ähnlich wie bei Einwirkung des Esters auf Alkalisalze aliphatischer Säuren intermediär eine Carboxäthylverbindung (Carbotoluolthiosulfonsäureäthyläther) entsteht¹⁾, welche dann weiter zum Theil nach Gleichung:

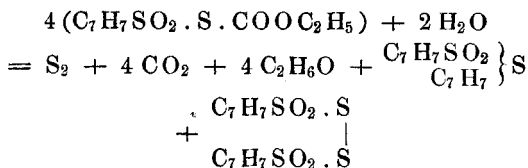


in Schwefel, Kohlendioxyd und Sulfinsäureäther, zum Theil unter Mitwirkung des Wassers nach Gleichung:

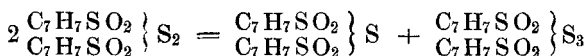


¹⁾ Vergl. R. Otto & W. Otto: Bildung von Estern und Anhydriden mittelst Chlorkohlensäureäther. Arch. d. Pharm. 28, 499.

in Schwefel, Kohlendioxyd, Alkohol und freie Sulfinssäure zerfällt, während der Rest sich gemäss der Gleichung:



zu Schwefel, Kohlendioxyd, Alkohol, Toluoldisulfoxyd und dem Sulfanhydrid der Toluolsulftiosulfonsäure zerlegt. Dass dieses unter den Producten der Reaction nicht, oder nur in geringer Menge gefunden wurde, darf nicht Wunder nehmen, da die Verbindung wie in der angegebenen Abhandlung über Thioanhydride u. s. w. nachgewiesen wurde, leicht in Tri- und Pentathionverbindung:



gespalten wird und wohl in Folge davon auch unter den Producten der Einwirkung von Jod oder Chlor auf Toluolthiosulfonsäuresalz entweder nicht oder nur in ganz geringen Mengen enthalten war, wie jene Abhandlung darthut. Die Zersetzungsproducte der präexistirenden Tetrathionverbindung waren unzweifelhaft unter den Producten der in Rede stehenden Reaction vorhanden, und da geringe Mengen der Tetrathionverbindung neben Toluoldisulfoxyd in den oben erwähnten Aetherauszug übergingen, darf mindestens als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden, diese werden bei der Behandlung des Oeles aus demselben mit Kali Veranlassung zur Bildung von Thiosulfonsäuresalz gegeben haben, welches seinerseits beim Uebersättigen der kalischen Flüssigkeit mit Salzsäure Veranlassung zur Abscheidung von Schwefel geben musste (s. o.)¹⁾. Einer ganz besonderen Berücksichtigung erscheint uns die Bildung von Toluolsulfinssäureäther bei der Reaction werth zu sein. Da man nicht wohl annehmen kann, dass die bei dem Processe sich bildende freie Sulfinssäure durch den Weingeist der Lösung oder durch das Aethyl des Chlorkohlensäureesters ätherificirt wird — denn nachgewiesenermaassen wird freie Sulfinssäure weder durch Alkohol noch durch jenen Aether in die Aethylverbindung verwandelt — so bleibt nur übrig, den Sulfinssäureester als das Product der Einwirkung des Kohlensäureesters auf das Thiosalz anzusehen. Da zeigt sich nun, dass bei der Esterifikation mittelst des Chlorkohlensäureesters, in einer solchen besteht ja schliesslich die in Rede stehende Reaction, das Thiosalz sich ganz anders verhält als bei der Esterifikation mittelst Halogenalkylen,

¹⁾ Freie Thiosulfonsäuren zerlegen sich schnell in Schwefel- und Sulfin-säuren.

wo Thioäther (die sogen. Disulfoxyde) entstehen [s. o.], das Thiosalz also wie eine Verbindung: $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^{\text{VI}}\text{OKa}$ reagirt.

Mit anderen Worten, die Unmöglichkeit der Einführung von Aethyl durch Chlorkohlensäureäther in die Molekel des toluolthiosulfonsauren Salzes für das Kalium desselben, deutet darauf hin, dass dem Chlorkohlensäureäther gegenüber das Salz nicht $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}^{\text{VI}}\text{OKa}$ sein

kann, denn sonst wäre nicht begreiflich, weshalb sich nicht, wie bei Einwirkung von Halogenäthyl, der existenzfähige Thioäther (Tolyläthyl-disulfoxyd) bilden sollte. Giebt man dieses zu, so liegt es wohl am nächsten, anzunehmen, dass dem Agens gegenüber das Thiosalz:

$\text{SC}_7\text{H}_7^{\text{VI}}$
 O
 S constituiert sei, dass aus diesem bei Einwirkung von Chlor-
 OKa

kohlensäureäther unter Austritt von CO_2 : $\text{SC}_7\text{H}_7^{\text{VI}}$
 O und aus dieser
 OC_2H_5

Verbindung, einer Isomeren des normalen Thioäthers, sofort durch Abspaltung von S der Sulfinsäureester entsteht, wobei die Valenz des Schwefels von 6 auf 4 herabgeht. Oder aber darf man annehmen, dass der bei Abspaltung von S aus dem Thiosalz sich ergebende Rest $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Ka}$ sich gegen Chlorkohlensäureäther verhält wie toluolsul-

finsaures Salz, also dem Agens gegenüber wie $\text{SC}_7\text{H}_7^{\text{IV}}$
 O , nicht aber wie
 OKa

$\text{SC}_7\text{H}_7^{\text{VI}}$
 O
 O auftritt, in welchem Falle er durch Eintritt von Aethyl für
 Ka

das Kaliumatom in Aethyltolylsulfon hätte verwandelt werden müssen und nicht, was thatsächlich der Fall, in die isomere Esterverbindung.

2. Versuche mit benzolthiosulfonsaurem Salze.

Diese haben den Beweis geliefert, dass sich das benzolthiosulfonsaure Kalium gegen Chlorkohlensäureäther ganz analog dem toluolthiosulfonsaurem Salze verhält.

Aus der durch Einwirkung der Verbindungen in Alkohol erhaltenen Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch

Schütteln mit Aether ein Product erhalten, welches im Wesentlichen ein Gemenge von, nach der Reinigung durch Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 45° schmelzendem Benzoldisulfoxyd und flüssigem Benzolsulfinsäureäthyläther darstellte, das kleine Mengen von Thioanhydriden von Benzolthiosulfonsäure enthielt. Das Benzoldisulfoxyd gab bei der Verseifung mit Kali ausser sulfinsaurem Kalium Phenylidisulfid (Schmelzpunkt 50°) und der Ester der Sulfinsäure Alkohol und die Säure, die leicht durch Ueberführung in Thiophenol mittelst nascirenden Wasserstoffs erkannt werden konnte. Benzolthiosulfonsäureäthyläther war in dem mit Aether aufgenommenen Producte, da dieses bei der Verseifung kein Aethylidisulfid gab, nicht enthalten. Das in Wasser und Aether unlösliche Reactionsproduct bestand aus Anhydriden von Benzolthiosulfonsäure, wie sie in der vorhin erwähnten Abhandlung als Producte der Einwirkung von Jod und auch von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium beschrieben worden sind, namentlich der Pentathionverbindung (Schmelzpunkt 102°) und Trithionverbindung (Schmelzpunkt 133°). Die sehr leicht sich in diese beiden Verbindungen spaltende Tetrathionverbindung (Schmelzpunkt 77 — 78°) war, wenn überhaupt, nur in sehr geringer Menge vorhanden. Das Gemisch dieser Verbindung löste sich in Kalilauge beim Erwärmen zu einer Flüssigkeit auf, welche Thiosulfonsäuresalz enthielt.

Die wässrige Flüssigkeit enthielt im Wesentlichen ausser Chlorkalium nur noch benzolsulfinsaures Kalium. Auch bei dieser Reaction entstand freier Schwefel, aber ausser Kohlensäure kein gasförmiger Körper, wovon wir uns durch einen besonderen Versuch überzeugen konnten.

II. Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkalisalze von Thiosulfonsäuren.

Nach einer Angabe von W. Spring, die sich in seiner Abhandlung: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren¹⁾ findet, soll das Natriumsalz der Aethylthiosulfonsäure (aus Aethylsulfochlorid und Natriumsulfid entstehend) von Phosphorpentachlorid leicht unter Bildung eines Chlorides angegriffen werden, welches sich beim Erhitzen und selbst in der Kälte langsam unter Abspaltung von Schwefel zersetzt. Mit Natronlauge regenerire das Chlorid leicht das Natriumsalz, so dass ihm offenbar die Formel $C_2H_5S_2OCl$ zukäme.

Diese Angaben erweckten insofern unser Interesse, weil sie, wenn sie sich bewahrheiteten, das Natriumsalz der Thiosulfonsäure, welches

anderer Agentien gegenüber sich wie eine Verbindung $\begin{array}{c} \text{VI} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{SNa} \end{array}$ verhält

¹⁾ Diese Berichte VII, 1162.

— es giebt z. B. mit Halogenalkylen Ester der Sulfonsäure (sogen. Disulfoxyde) — als eine Hydroxyl enthaltende Verbindung von der

$$\begin{array}{c} \text{VI} \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{S} \\ \text{ONa} \end{array}$$

Formel erscheinen lassen. Im Lichte dieser Thatsachen wären

denn allgemein die Thiosulfonsäuren unzweifelhaft als tautomere Verbindungen nachgewiesen, als Körper mit Desmotropie erkannt. Es schien uns demnach wohl angezeigt, die Angaben von W. Spring näher zu prüfen, zumal mittlerweile in den aromatischen Thiosulfonsäuren leicht zugängliche und meistens wohl charakterisirte Derivate liefernde Verbindungen bekannt geworden waren.

2 Moleküle äthylthiosulfonsaures Kalium (bei 130° getrocknet) wurden mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid innig verrieben, das Reactionsproduct in Eiswasser gegeben, nach einiger Zeit das darin unlösliche gelbliche Oel von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, durch Waschen mit einer sehr verdünnten Lösung von Natriumcarbonat von anhängender Säure befreit und dann in Aether aufgenommen. Das beim Verdunsten der ätherischen Lösung in gelinder Wärme bleibende Product wurde schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.353 g desselben gaben 0.164 g Chlorsilber, entsprechend 4.2 pCt. Chlor.

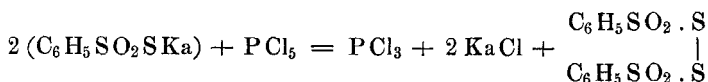
$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{OCl}$ verlangt 24.6 pCt. Chlor. 0.324 g eines Productes einer zweiten, unter gleichen Bedingungen wie die erste vorgenommenen Darstellung gaben 0.040 g Chlorsilber, entsprechend 3.08 pCt. Chlor.

Der geringe Chlorgehalt des Productes beweist, dass dasselbe das gesuchte Chlorid — falls überhaupt — nur in sehr untergeordneter Menge enthalten kann, wenn es sich auch bei Behandlung mit Kalilauge wesentlich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von W. Spring, in thiosulfonsaures Kalium zurückverwandeln liess. Die durch Behandlung des Oeles mit wässriger Kalilauge in gelinder Wärme in kurzer Zeit entstandene Lösung wurde nach der Beseitigung des freien Alkalis mittelst Kohlensäure eingedunstet und der Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol ausgezogen. Unter Hinterlassung von wenig Chlorkalium und Carbonat wurde eine Lösung erhalten, die beim Verdunsten Krystalle eines Salzes ausschied von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des thiosulfonsauren Salzes.

0.5785 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.30 g Kaliumsulfat, entsprechend 23.2 pCt. Kalium. Die Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SKa}$ verlangt 23.8 pCt. Kalium.

Den Schlüssel zur Lösung der Frage nach der Natur des fraglichen Productes gaben uns die wohlcharakterisirten Producte der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Kaliumsalz der Benzolthiosulfonsäure in die Hand.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Salz scheint ausser von den Mengenverhältnissen der auf einander reagirenden Verbindungen und der Temperatur wesentlich auch von ganz unscheinbaren Umständen beeinflusst zu werden, denn wir erhielten anscheinend unter ganz gleichen Bedingungen sehr verschiedene Ausbeuten, wenn auch die Natur der Reactionsproducte schliesslich auf ein und denselben Vorgang zurückführte. Um es vorweg kurz zu sagen, wirkt Phosphorchlorid zunächst wie freies Chlor auf das Salz ein, im Sinne der Gleichung:



entsteht Phosphorchlorür, Chlorkalium und das Thioanhydrid der Sulfothiobenzolsulfonsäure, schlechtweg in der mehrfach erwähnten Abhandlung über Thioanhydride aromatischer Thiosulfonsäuren u. s. w. als die Tetrathionverbindung der Benzolreihe bezeichnet. Da diese Verbindung sich aber, wie in jener Abhandlung bewiesen wurde, leicht in die Pentathionverbindung und die Trithionverbindung spaltet, so liegt es auf der Hand, dass in der Regel, wenn überhaupt irgend welche nur sehr geringe Mengen jener präexistirenden Tetrathionverbindung, wesentlich nur deren Spaltungsproducte erhalten werden können. Wenn nun auf jede Molekel des Thiosalzes mehr als eine halbe Molekel Phosphorchlorid einwirkt, so ist es nicht ausgeschlossen, dass das Plus auf die genannten Thioanhydride weiter einwirkt, wobei unter Abspaltung von Schwefel Benzolsulfonchlorid, vielleicht aber auch kleine Mengen des jedenfalls wenig beständigen Chlorids der Thiosulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{SCl}$, gebildet werden könnten¹⁾.

Allerdings ist zu bemerken, dass wir direct die Einwirkung von Phosphorchlorid auf jene Thioanhydride noch nicht studirt haben — das behalten wir uns noch vor — weil es vorläufig zu genügen schien, den Nachweis dafür geliefert zu haben, dass die fragliche Reaction wesentlich auf die Bildung jener Thioanhydride hinausläuft, und dass bei denselben das Thiosalz nicht sich wie eine die Hydroxylgruppe enthaltende Verbindung verhält.

Der an den jedenfalls zunächst gebildeten Thioanhydriden etwa weiter noch stattfindende Process ist für die Frage nach der Tautomerie der Thiosulfonsäure zweifellos irrelevant.

Bei den vielen Versuchen der Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Thiosalz wurden die Verbindungen theils im Verhältnisse gleicher Molekeln, theils im Verhältniss von 1 Molekel zu $\frac{1}{2}$ Molekel

¹⁾ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S}$
 $\quad \quad \quad | + \text{PCl}_5$ könnten geben $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{SCl} + \text{PCl}_3$.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{S}$

unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung innig mit einander vermischt, das Reactionsproduct in kaltes Wasser eingetragen und nach einiger Zeit das Wasserunlösliche — M — mechanisch abgetrennt. Dieses, welches entweder frei von Chlor war oder nur sehr geringe Mengen davon enthielt, bestand entweder aus einer harten Masse, oder es war backig. In letzterem Falle wurde es zur Entfernung der, übrigens nicht bedeutenden, flüssigen Beimengung (Sulfo-benzolchlorid?)¹⁾ auf eine Platte von verglühtem Porcellan gebracht. Bei allen Versuchen enthielt die von M abgehende wässrige Flüssigkeit, ausser Salzsäure und Phosphorsäure, phosphorige Säure und Spuren von Schwefelsäure.

Das Wasserunlösliche — M — bestand in jedem Falle aus einem Gemenge der drei oben erwähnten Thioanhydride, in welchem immer die Pentathionverbindung und Trithionverbindung überwogen. Durch fractionirte Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln, in der aus der so oft angezogenen Abhandlung über Thioanhydride u. s. w. sich ergebenden Weise, gelang es, aus dem Rohproducte die eine wie die andere Verbindung im Zustande völliger Reinheit zu isoliren und durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelzpunkt und ihr chemisches Verhalten unzweifelhaft zu identificiren. Auch wurde nachgewiesen, dass die so erhaltene, glatt bei 77—78° schmelzende Tetrathionverbindung sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Trithionverbindung vom Schmelzpunkt 134° und Pentathionverbindung vom Schmelzpunkt 101—102° zerlegen liess.

0.3657 g dieser Pentathionverbindung gaben 1.1484 g Baryumsulfat, entsprechend 43.12 pCt. Schwefel. $(C_6H_5SO_2)_2S_3$ verlangt 42.3 pCt. Schwefel.

Endlich gaben alle hier in Rede stehenden Producte beim Erwärmen mit Kalilauge Flüssigkeiten, die Thiobenzolsulfonsäuresalz enthielten.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass das oben erwähnte, fragliche, wenig charakterisirte Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf äthylthiosulfonsaures Salz im Wesentlichen aus Verbindungen besteht, welche den bestimmt nachgewiesenen Producten der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Salz der aromatischen Thiosulfonsäure sich an die Seite stellen, also aus Thioanhydriden von Aethylthiosulfonsäuren. Die Frage, worauf der geringe Chlorgehalt des Productes zurückzuführen ist, muss vorläufig als eine offene betrachtet werden.

¹⁾ Dem Geruche nach zu urtheilen.