

Mengen mitausgesalzenen Hydrosulfiten oder einer sehr kleinen Menge des Benzaldehydsulfoxylats verdankt, sei nicht entschieden.

Die letzte kochsalzhaltige Mutterlauge hat endlich mit Benzylchlorid wiederum Benzylsulfonsäure und eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzyldisulfid geliefert. Die Benzylsulfonsäure dürfte in diesem Falle aus dem in der Mutterlauge angehäuften schwefligsauren Natrium gebildet worden sein. Das Auftreten von Benzyldisulfid beweist endlich, daß diese letzte Mutterlauge nicht unbeträchtliche Mengen Natriumdisulfid enthalten hat.



Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydrosulfit Benzaldehyd-sulfoxylat nicht, oder höchstens in Spuren gebildet wird, und daß ferner durch die Gegenwart von Benzaldehyd das Hydrosulfit zum Teil zu Sulfit oxydiert, zum Teil zu Disulfid reduziert wird.

Eine ähnliche Einwirkung wie Benzaldehyd dürfte auch nach den Versuchen von Fromm und Gaupp Aceton auf das Hydrosulfit ausüben; denn aus der Lösung, welche sich bei dieser Reaktion ergeben hat, haben die genannten Autoren durch Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge gleichfalls erhebliche Mengen von Benzyldisulfid isolieren können.

So scheint es, als wenn in diesem Fall der Formaldehyd eine Sonderstellung einnähme, und von allen Aldehyden und Ketonen allein leicht ein echtes Sulfoxylat lieferte.

### 556. E. Fromm und F. Erfurt: Alkalispaltungen von Thiosulfaten und Thiosulfonaten.

[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br., Abteilung der philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 6. Oktober 1909.)

Spaltung des Benzylthiosulfats durch Alkali.

Während nach Bunte<sup>1)</sup> das Äthylthiosulfat durch verdünnte Säuren in Schwefelsäure und Mercaptan zerlegt wird, beobachtet A. Gutmann<sup>2)</sup>, daß dieses Estersalz durch Alkali in alkoholischer Lösung in einer anderen Richtung aufgespalten wird. Aus der alkalisch-alkoholischen Lösung scheidet sich bei dem von Gutmann angestellten Versuch schwefligsaures Natrium ab, während die abfiltrierte

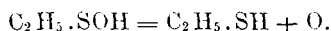
<sup>1)</sup> Diese Berichte **7**, 646 [1874].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2818 [1908].

Lösung nach den Angaben desselben Autors oxydierende Eigenschaften gegenüber einer Reihe von Reagenzien besitzt. Gutmann hat versucht, die Reaktionen derartig zu erklären, daß das Äthylthiosulfat durch Alkali in schwefligsaures Natrium und Thioäthylperoxyd zerfällt,



daß ferner das Thioäthylperoxyd diejenige Substanz sei, welche die oxydierenden Eigenschaften besitzt, und welche bei der Oxydation zu Mercaptan reduziert wird:



Auf Grund von Versuchen, welche sowohl mit Äthylthiosulfat als auch Benzylthiosulfat durchgeführt wurden, widersprechen T. S. Price und D. F. Twiss<sup>1)</sup> den Auffassungen von Gutmann. Diese Autoren fanden, daß das eine Endprodukt der Reaktion nicht Äthylmercaptan ist, wie Gutmann angibt, sondern Äthyldisulfid. Price und Twiss sind nun geneigt, die oxydierenden Eigenschaften der »Gutmannschen Lösung« der Gegenwart des Äthyldisulfids zuzuschreiben.

Inzwischen haben aber Fromm und Roesicke<sup>2)</sup> gezeigt, daß man aus der »Gutmannschen Lösung« durch Benzylchlorid Benzyl-äthyl-sulfon erhält. Dieser Stoff kann aber nur entstehen, wenn in der »Gutmannschen Lösung« Äthylsulfinsäure enthalten ist oder gebildet wird.

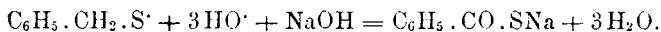
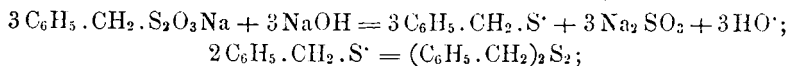
Wenn in der Tat, wie Price und Twiss annehmen, das Äthyl-disulfid das Oxydationsmittel sein sollte, dessen Gegenwart Gutmann wahrscheinlich gemacht hat, so ist es keineswegs einzusehen, daß das Äthyl-disulfid sich selbst zum Teil zu Sulfinsäure oxydieren sollte. Immerhin zwingt der durch Price und Twiss geführte strikte Nachweis des Äthyl-disulfids dazu, die Reaktionsgleichungen von Fromm und Roesicke etwas abzuändern; denn nunmehr sind als Produkte der alkalischen Spaltung des Äthylthiosulfats mit Sicherheit nachgewiesen schwefligsaures Natrium, Äthylsulfinsäure und Äthyl-disulfid.

Ehe auf eine weitere Diskussion des Verlaufs der Alkalispaltung des Äthylthiosulfats eingegangen wird, möge der Verlauf der Alkalispaltung des Benzylthiosulfats betrachtet werden.

Auch Benzylthiosulfat zerfällt nach Price und Twiss durch Alkali unter Abspaltung von schwefligsaurem Natrium. An organischen Spaltungsprodukten isolierten Price und Twiss Benzyl-disulfid und

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 1908, 1390.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 3405 [1908].

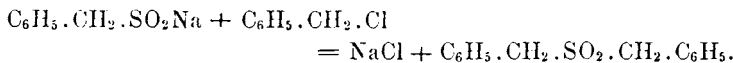
Thiobenzoessäure (bezw. Benzoessäure). Den Verlauf dieser Spaltung versuchen jene Autoren mit den folgenden Gleichungen zu erklären:



Man kann sich leicht überzeugen, daß Price und Twiss nicht alle organischen Spaltungsprodukte des Benzylthiosulfats aufgefunden haben, wenn man folgendermaßen verfährt.

Man versetzt 10 g Benzylthiosulfat<sup>1)</sup> in 10 ccm Wasser mit 6 g Ätznatron in 10 ccm Wasser. Die Lösung erwärmt sich, und es scheidet sich sofort eine krystallisierte Substanz ab. Nach einiger Zeit saugt man ab. Der Filtrerrückstand besteht, wie bereits Price und Twiss angegeben haben, aus Benzylidisulfid vom Schmp. 71° und einer kleinen Menge anorganischer Substanz. Das stark alkalische Filtrat enthält Thiobenzoessäure (Benzoessäure), welche auch Price und Twiss nachgewiesen haben, enthält aber auch eine andere organische Säure, welche von jenen Autoren nicht bemerkt worden ist, nämlich Benzylsulfinsäure. Man kann diese beiden Säuren folgendermaßen neben einander nachweisen: Man versetzt das alkalische Filtrat mit 20 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol und 5 g Benzylchlorid und kocht zwei Stunden unter Rückfluß. Darauf wird das Produkt mit Wasserdampf destilliert, um überschüssiges Benzylchlorid zu entfernen, und der erkaltete Rückstand ausgeäthert. In den Äther geht Benzylsulfon vom Schmp. 149° über. Die ausgeätherte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Aus dieser ätherischen Lösung erhält man Benzoessäure vom Schmp. 121°.

Das Benzylsulfon, welches sich beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge bildet, ist zweifellos aus Benzylsulfinsäure entstanden:



Somit wird Benzylthiosulfat durch Natronlauge in schwefligsaures Natrium, Benzylidisulfid, Thiobenzoessäure und Benzylsulfinsäure zerlegt.

Demnach treten bei allen Alkalispaltungen der Thiosulfate Reduktions- und Oxydationsprodukte auf. Als Reduktionsprodukte muß man wohl das schweflige Natrium und die Alkyldisulfide,  $\text{R}_2\text{S}_2$ , auffassen. Als Oxydationsprodukte würden Äthylsulfinsäure, Benzylsulfinsäure und Thiobenzoessäure zu betrachten sein.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 20, 24.

Man könnte nun annehmen, daß diese Oxydationen und Reduktionen gleichzeitige Begleiterscheinungen der Spaltungen sind, und eine solche Annahme kommt auch wohl in den oben gegebenen Reaktionsgleichungen von Price und Twiss zum Ausdruck. Es ist indessen nicht recht einzusehen, warum eine einfache Verseifung eines Esters durch Alkali von Oxydations- und Reduktionserscheinungen begleitet sein soll.

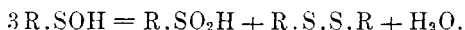
Man kann andererseits mit Gutmann die Annahme machen, daß bei der Spaltung ein Oxydationsmittel entsteht, welches die ganze Reihe von Oxydationserscheinungen bewirkt. Dieses Oxydationsmittel kann nicht wohl Benzylidisulfid sein, wie Price und Twiss annehmen, denn erstens ist es äußerst unwahrscheinlich, daß Alkyldisulfid sich selbst zu Alkylsulfinsäure oxydiere, zweitens müßte, selbst wenn man diese Annahme macht, das Alkyldisulfid zum Teil reduziert werden und Mercaptan liefern, und endlich zeigt der Versuch, daß dies nicht der Fall ist.

Kocht man Benzylidisulfid mit Natronlauge und Benzylchlorid stundenlang unter Rückfluß, so ergibt die Aufarbeitung des Produkts, daß zwar ein kleiner Teil des Benzylidisulfids verschmiert ist, daß aber der größte Teil unverändert wiedergewonnen wird und durchaus kein Mercaptan gebildet wird. Alle beobachteten Erscheinungen lassen sich aber mit den bereits von Fromm und Roesicke gemachten Annahmen glatt erklären. Nur sind die an jener Stelle gegebenen Gleichungen dahin abzuändern, daß als Reduktionsprodukte an Stelle der Mercaptane Disulfide auftreten.

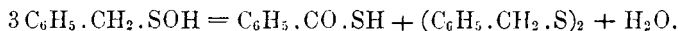
Nach dieser Annahme zerfallen die Thiosulfate durch Alkali nach der folgenden Gleichung in Sulfite und Thioalkylperoxyde:



Die allerdings nicht isolierten Thioalkylperoxyde sind unbeständige Stoffe, welche allgemein in Disulfide und Sulfinsäuren zerfallen:



So entstehen Äthyl- und Benzylidisulfid, Äthyl- und Benzylsulfinsäure. Im besonderen Falle des Benzylthiosulfats kann statt der Benzylsulfinsäure auch Thiobenzoessäure gebildet werden:

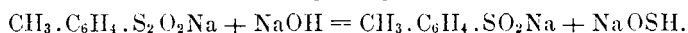


Demnach spricht bisher kein Grund zwingend gegen die Annahme Gutmanns, daß die Thioalkylperoxyde in den erwähnten Lösungen enthalten sind, und daß dieselben die oxydierenden Wirkungen ausüben.

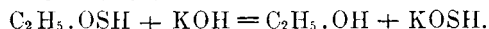
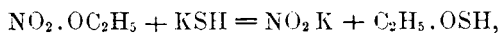
Verhalten von *p*-toluol-thiosulfonsaurem Natrium  
gegen Natronlauge und Benzylchlorid.

Bei der Einwirkung von Natronlauge auf thiosulfonsaure Salze haben R. Otto und J. Tröger<sup>1)</sup> die Beobachtung gemacht, daß sich die Lösung nach einigem Erwärmen gelb färbt und nur noch Sulfinsäure enthält. Diese Wahrnehmung wurde von A. Gutmann<sup>2)</sup> als Ausgangspunkt einer Hypothese über das Zustandekommen der Färbung aufgegriffen. Auf Grund einer Reihe von Reaktionen, die er mit der gelben Lösung anstellte, kam er auf die Annahme, daß diese als wirksames Agens ein Natriumhydropersulfid, NaOSH, enthalte.

Gutmann formuliert die Spaltungsreaktionen folgendermaßen:



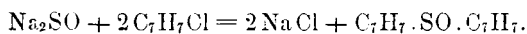
Eine ähnliche Gelbfärbung beobachtete dieser Autor bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Äthylnitrat. Er nimmt an, daß diese Spaltung nach den folgenden Gleichungen vor sich gehe:



Beide gelbe Lösungen geben nach Gutmann an gewisse Reagenzien (Arsemit und Cyanid) Schwefel ab.

Den Betrachtungen von Gutmann dürfte ein prinzipieller Fehler innewohnen, der darin besteht, daß weder NaOSH noch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSH}$  in diesen alkalischen Lösungen in freiem Zustand vorhanden sein können. Diese Stoffe sollten sich vielmehr in Gegenwart von viel Alkali in NaOSNa und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CSNa}$  umwandeln.

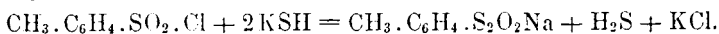
Folgt man aber den Betrachtungen von Gutmann, auch mit der eben angegebenen Abänderung, so sollte die gelbe Lösung, welche aus *p*-toluolthiosulfonsaurem Natrium und Ätznatron entsteht, die Verbindung  $\text{Na}_2\text{SO}$  enthalten, und es konnte möglich sein, diesen Stoff mit Hilfe von Benzylchlorid als Reagens nachzuweisen, wenn es gelang, aus der Wechselwirkung dieser Stoffe Benzylsulfoxyd zu erhalten:



In der Tat reagiert diese gelbe alkoholisch-alkalische Lösung mit Benzylchlorid leicht, schon bei 50° unter Entfärbung. Es war daher möglich, den Versuch vorsichtig so anzustellen, daß man die gelbe Farbe durch Kochen der alkalischen Thiosulfonatlösung mehrmals erzeugte und durch Benzylchlorid wieder zum Verschwinden brachte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 491 [1891].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 3351 [1908].

Das *p*-toluolthiosulfonsaure Natrium wurde nach Blomstrand <sup>1)</sup> durch Eintragen von *p*-Toluolsulfochlorid in eine Kaliumsulfhydratlösung erhalten <sup>2)</sup>).



Aus den Mutterlaugen konnte man durch Aussalzen noch ziemlich erhebliche Mengen gewinnen.

25 g *p*-toluolthiosulfonsaures Natrium wurden mit 40 g Ätznatron in 300 ccm Wasser eben aufgeköcht, wobei die gelbe Farbe auftrat, welche Gutmann beobachtet hat. Man dampfte die klare Lösung etwa auf die Hälfte ein und saugte nach dem Erkalten ab. Auf dem Filter blieb *p*-Toluolsulfinsäure. Es ist dies übrigens die bequemste Methode, *p*-Toluolsulfinsäure darzustellen. Das Filtrat wurde darauf auf 50° erwärmt und eine alkoholische Lösung von Benzylchlorid zugetropft, bis die gelbe Farbe eben verschwindet. Die farblose Lösung wurde sofort abgekühlt, ausgeäthert, vom Äther getrennt und abermals gekocht, wobei die gelbe Färbung wiederum auftrat, dann auf 50° abgekühlt und wie oben mit Benzylchlorid versetzt. Dieses Verfahren wurde noch zweimal wiederholt, bis nichts mehr in den Äther ging. Die ätherischen Auszüge wurden mit Wasserdampf destilliert, wobei in dem wäßrigen Rückstand sich ein gelbes Öl am Boden sammelte, das nach dem Abkühlen erstarrte und nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 68° zeigte. Dieser Stoff ist Benzyldisulfid.

0.1242 g Sbst.: 0.2391 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 26.01. Gef. S 26.43.

Die alkalische Lösung, welche bis jetzt nur bei 50° mit Benzylchlorid behandelt worden ist, wurde nun mit Alkohol und Benzylchlorid vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wird zur Entfernung überschüssigen Benzylchlorids mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand besteht aus einer wäßrigen Lösung und einem rötlichen Öl, das beim Erkalten erstarrt und aus *p*-Tolyl-benzyl-sulfon besteht. Nach dem Umkrystallisieren zeigt dieser Stoff den bekannten Schmp. 145°.

0.1080 g Sbst.: 0.1070 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>SO<sub>2</sub>. Ber. S 13.01. Gef. S 13.60.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **3**, 963 [1870].

<sup>2)</sup> Durch Eintragen von *p*-Toluolsulfochlorid in eine konzentrierte Natriumsulfidlösung wurde nicht, wie Spring (diese Berichte **7**, 1158 [1874]) angibt, *p*-toluolthiosulfonsaures Natrium, sondern Toluolsulfinsäure erhalten.

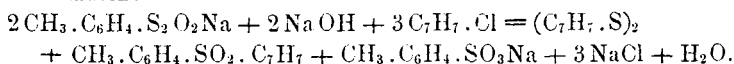
0.1612 g Sbst.: 0.1720 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O. Ber. S 14.9. Gef. S 14.7.

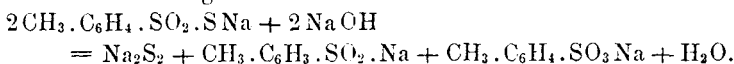
Die Sulfinsäure bildet sich nach Gutmann aus *p*-Toluolthiosulfonsäure in der Wärme bei einem Überschuß von Natriumsulfid.

Das alkalische Filtrat wird in Eiswasser gekühlt und angesäuert. Hierbei scheiden sich Nadeln von *p*-Toluol-sulfonsäure aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigt sie den richtigen Schmp. 92°. Sie wurde auch noch dadurch identifiziert, daß man sie mit Phosphor-pentachlorid in das *p*-Toluolsulfochlorid vom Schmp. 69° überführte.

Die Spaltung des *p*-toluolthiosulfonsauren Natriums durch Alkali in Gegenwart von Benzylchlorid hat also ergeben: *p*-Toluol-sulfinsäure, Benzyl-disulfid, *p*-Tolyl-benzyl-sulfon und *p*-Toluol-sulfonsäure. Da das Tolylbenzylsulfon aus der *p*-Tolylsulfinsäure durch Benzylchlorid und Natronlauge gebildet wird, so könnte die Gleichung, nach welcher die gesamte Zersetzung verläuft, folgendermaßen lauten:

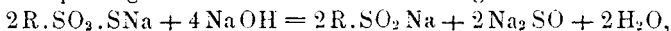


Da ferner Benzyl-disulfid aus Benzylchlorid sehr leicht durch Natriumdisulfid erzeugt wird, so könnte man annehmen, daß die Spaltung des *p*-toluolthiosulfonsauren Natriums durch Natronlauge folgendermaßen vor sich geht:

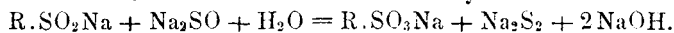


Demnach tritt auch bei dieser Spaltung neben der Sulfinsäure ein Reduktionsprodukt, das Natriumdisulfid, und ein Oxydationsprodukt, die Sulfonsäure, auf. Es erhebt sich also wieder die Frage, ob diese Reduktion und Oxydation lediglich Begleiterscheinungen der Spaltung sind, oder ob dieselben durch ein bei der Spaltung entstehendes Zwischenprodukt hervorgerufen werden?

Man kann nun auch hier, ähnlich wie Gutmann, annehmen, daß die Spaltung in erster Phase unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{SO}$  verlaufe:



und daß das  $\text{Na}_2\text{SO}$  auf Sulfinsäure sofort oxydierend wirke:



Um vielleicht eine Stütze dieser Ansicht beibringen zu können, haben wir versucht, den Benzylester der *p*-Toluol-thiosulfonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$ , darzustellen, dessen Alkalispaltung durchgeführt werden sollte. Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Thiosulfonat entstand allerdings eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 55°, dieselbe ist aber trotz des konstant bleibenden Schmelzpunkts nicht rein; denn die Analysen ergaben stets Werte, welche für den Kohlenstoff zu hoch und für den Schwefel zu niedrig ausfielen. Vielleicht ist dieser Stoff ein nicht trennbares Gemenge von der gesuchten Substanz mit Tolylbenzylsulfon, welches sich jedenfalls für den Spaltungsversuch nicht eignet.