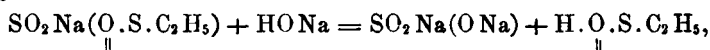


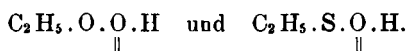
144. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Alkalisulfid auf Natrium-äthylthiosulfat.

(Eingegangen am 23. Juni 1915.)

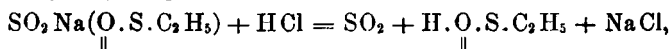
In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf eine alkoholische Lösung von Natrium-äthylthiosulfat einerseits Natriumsulfit und andererseits eine schwefelhaltige Äthylverbindung entsteht, welche an *tert.* Natriumarsenit Sauerstoff anlagert, wobei Natriumarsenat und Äthylmercaptan gebildet wird. Da 1 Mol. Natrium-äthylthiosulfat 1 Mol. Natriumsulfit lieferte nach:



sprach ich die Vermutung aus, daß diese schwefelhaltige Verbindung Thioäthyl-hydroperoxyd ²⁾ sein könnte, d. h. ein Äthyl-hydroperoxyd, in welchem 1 Sauerstoffatom durch 1 Schwefelatom ersetzt ist:



Auch bei der Verseifung von Natrium-äthylthiosulfat mit Säuren ³⁾ ist als primäres Stadium die Bildung von schwefliger Säure und Thioäthyl-hydroperoxyd anzunehmen nach:



und erst durch sekundäre Einwirkung von schwefliger Säure auf Thioäthyl-hydroperoxyd ist die Bildung von Schwefelsäure, Diäthyl-disulfid und Äthylmercaptan zu erklären.

Dem Natrium-äthylthiosulfat käme wegen seiner oxydierenden Eigenschaften und seiner Verseifung in Sulfit bzw. schweflige Säure besser die Bezeichnung Thioäthyl-natriumpersulfit zu.

¹⁾ B. 40, 2818 [1907].

²⁾ Der Wasserstoffsuperoxydcharakter des $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SOH}$ geht aus folgender Reaktion deutlich hervor. Eine konzentrierte, alkoholische Lösung desselben — hergestellt durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Natrium-äthylthiosulfat mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge (Verseifung) und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Alkalisulfits — mit Salzsäure spez. Gewicht 1.19 und frisch bereiteter, konzentrierter Kaliumjodidlösung geschüttelt, gibt sofort freies Jod, welches an der Gelbfärbung und auf Zusatz von Stärkelösung an der Tiefblaufärbung erkannt wurde. Ein gleichzeitig ausgeführter, blinder Versuch, d. h. ohne $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SOH}$, zeigte erst nach einigen Minuten schwache Blaufärbung.

³⁾ B. 42, 228 [1909].

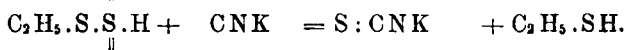
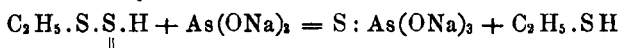
Nicht ohne Interesse war es daher, wie die Einwirkung von Alkalisulfid auf Natrium-äthylthiosulfat verlaufen würde.

Einwirkung von Kaliumsulfid auf Natrium-äthylthiosulfat.

Beim Zusammenbringen einer Lösung von 5 g Natrium-äthylthiosulfat ($\frac{2}{100}$ -normal) in 60 g Alkohol mit 65 ccm einer frisch bereiteten, alkoholischen, ca. $\frac{1}{2}$ -normalen Schwefelkaliumlösung, welche frei von Polysulfid und unterschwelligsaurem Salz sein muß, entsteht sofort gelbliche Färbung der Reaktionsflüssigkeit unter Auftreten von Mercaptan-Geruch und Ausscheidung eines weißen, krystallinischen Salzes von Alkalisulfit¹⁾ (in Wasser vollständig klar löslich, mit Säuren entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche beim Kochen vollkommen klar bleibt, wobei schweflige Säure entweicht, Abwesenheit von unterschwelligsaurem Salz).

Bei vorsichtigem, gelindem Erwärmen vermehrt sich die weiße, krystallinische Ausscheidung von Alkalisulfit, und die anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald intensiv gelb²⁾.

Diese citronengelbe, klare, alkoholische Lösung von $C_2H_5.S.S.H$ scheidet beim Kochen für sich unter Hellerwerden gelblichweißen Schwefel aus. (Beim Verbrennen am Platindrahte Geruch nach schwefliger Säure.) Beim Schütteln mit tertiärer Natriumarsenit-Lösung bezw. Kaliumcyanid-Lösung tritt gleichfalls Entfärbung ein, wobei Natrium-monosulfoxyarsenat bezw. Rhodanat entsteht nach:



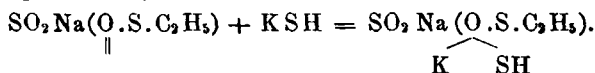
Die obige, tiefgelbe, alkoholische Lösung von $C_2H_5.SSH$ samt der krystallinischen Ausscheidung von Alkalisulfit wird beim Kochen wieder farblos. Mercaptan und Alkohol destillieren über, während als Rückstand ein grau-gelblich gefärbtes, die Reaktionen von Sulfit gebendes Pulver bleibt, welchem jedoch mit Schwefelkohlenstoff Schwefel entzogen werden kann. Mit Wasser aufgenommen, löst sich alles klar auf. Die Lösung enthält außer geringen, nicht in Reaktion getretenen Mengen von Alkalisulfid, jetzt unterschwellig-

¹⁾ Von Interesse dürfte vielleicht sein, hier besonders darauf hinzuweisen, daß durch Verseifen von Natrium-äthylthiosulfat mit alkoholischer Kalilauge auf einem ganz neuen Wege leicht größere Mengen von Schwickertschen Salzen, Natriumkaliumsulfid $SO_2Na(OK)$ und $SO_2K(ONa)$ (B. 22, 1728 [1889]), deren Existenz von M. H. Godby (Ch. Z. 31, 1209 [1907]) bestritten worden ist, erhalten werden können.

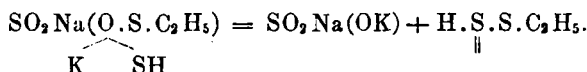
²⁾ H. Lecher, B. 48, 525 [1915].

saures Alkali, welches nach Entfernung des Alkalisulfides mit Cadmiumcarbonat durch seine Reaktionen mit Jod, mit Säuren, sowie mit Blei- und Quecksilbersalzen erkannt wurde.

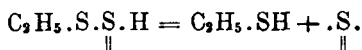
Der Verlauf der Reaktion dürfte in folgender Weise stattgefunden haben. Unter Anlagerung von Kaliumsulfid an das reaktive Sauerstoffatom des Natrium-äthylthiosulfats dürfte zuerst Bildung einer Zwischenphase eingetreten sein nach:



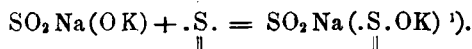
Dann bei gelindem Erwärmen Entstehung von gelbem, bei mäßiger Wärme beständigem, in Alkohol gelöst bleibendem Thioäthylkaliumpersulfid und von in Alkohol unlöslichem und sich ausscheidendem Sulfid nach:



Hierauf durch Kochen Zersetzung des gelben Thioäthylkaliumpersulfids in farbloses, überdestillierendes Äthylmercaptan und sich ausscheidenden Schwefel:



und schließlich bei Zusatz von Wasser Lösung des Schwefels im Alkalisulfid zu unterschwefligsaurem Alkali:

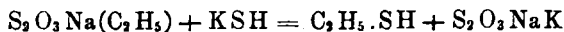


Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Eine alkoholische Lösung von 1.65 $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)$ (= $\frac{1}{100}$ Mol.) mit 22 ccm $\frac{1}{2}$ -normalem Kaliumsulfid in der vorstehenden Weise behandelt, lieferte, nach Entfernung des Mercaptans durch wiederholtes Abdestillieren mit neuen Mengen Alkohol, einen gelblichweißen Rückstand, welcher, nach Behandlung mit in Wasser aufgeschlämmtem Cadmiumcarbonat zur Entfernung des überschüssig angewendeten Sulfids, mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt wurde.

20 ccm des Filtrates usw. verbrauchten zwischen 19.1 und 19.5 ccm $\frac{1}{10}$ -normale Jodlösung.

Die Übereinstimmung ist genügend und dürfte damit die Einwirkung nach:

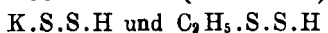


stattgefunden haben.

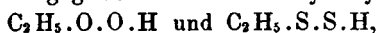
¹⁾ Siehe die Anmerkung 1 auf S. 1163.

Daß die obige zitronengelbe, alkoholische Lösung eine solche von $C_2H_5.S.S.K$ Thioäthyl-kaliumpersulfid sein muß und nicht etwa von Mercaptan und unterschwefligsaurem Alkali oder von Mercaptan, Kaliumdisulfid und Alkalisulfid ist, welche die gleichen Reaktionen geben, folgt daraus, daß unterschwefligsaure Alkalisalze und Alkalisulfite farblos und in Alkohol unlöslich sind, und eine alkoholische Lösung von Alkalidisulfid, welche wohl gelb ist, aber beim Erwärmen sich nicht unter Abscheidung von Schwefel und Entfärbung zersetzt.

Thioäthyl-alkalipersulfid kann betrachtet werden entweder als halbseitig alkyliertes Disulfid (Persulfid):



oder als beiderseitig geschwefeltes Äthyl-hydroperoxyd:



mit welchem es das gemeinsam hat, daß es wie dieses in Alkohol und Sauerstoff, in geschwefelten Alkohol und Schwefel zerfällt.

Weiter möchte ich noch darauf hinweisen, daß eine weitere Alkylierung von $C_2H_5.S.S.H$ zu den organischen Disulfiden führen würde. Diese organischen Disulfide (in der aliphatischen Reihe¹⁾ wenigstens) haben jedoch ganz andere Eigenschaften. Sie geben

¹⁾ Auffallenderweise zersetzt sich Dibenzyl-disulfid beim Erhitzen mit tertiärem Natriumarsenit überhaupt nicht, dagegen gibt es an Kaliumcyanid Schwefel ab unter Bildung von Rhodanat und Benzylmercaptan.

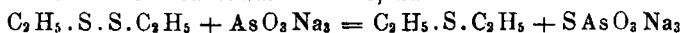
Einwirkung von Dibenzyl-disulfid auf *tert.* Natriumarsenit.

Eine alkoholische Lösung von Dibenzyl-disulfid wurde in einer Druckflasche mit einer Lösung von 2 g As_2O_3 in 16 g Natronlauge unter tüchtigem Umschütteln mehrere Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle in Blättern aus, welche aus Äther umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 72° zeigten, unverändertes Disulfid. Das alkalische Filtrat, welches außer geringen Mengen von Benzylmercaptan (schwach penetranter Geruch) das Arsen enthielt, war auch auf Zusatz von viel Alkohol nicht zum Krystallisieren zu bringen. Mit Chlorammonium und Magnesiummischung war Arsenat nicht nachzuweisen.

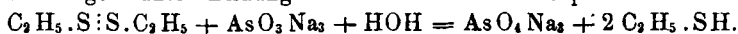
Einwirkung von Dibenzyl-disulfid auf Kaliumcyanid.

Eine Lösung von 2.5 g Dibenzyl-disulfid in 25 g Alkohol wurde, wie in vorstehender Weise beschrieben, mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge und einer wäßrigen Lösung von 2 g Kaliumcyanid erhitzt. Die anfangs milchigweiße Flüssigkeit färbte sich bald rötlich. Beim Öffnen der Flasche war der penetrante Geruch des Benzylmercaptans sehr stark wahrnehmbar, außerdem trat mit Nitroprussidnatriumlösung Rotviolett-färbung ein. Auf Zusatz von Salzsäure im Überschuß und Eisenchlorid trat sehr starke Rotfärbung ein. Gegenwart von Alkalirhodanat.

an Alkaliarsenit und Alkalicyanid nicht Schwefel ab, wie eigentlich nach Vorstehendem zu erwarten wäre, nach:



sondern sie zerlegen, wie ich früher ¹⁾ gezeigt habe, das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, wobei sich der letztere glatt an Arsenit anlagert unter Bildung von Arsenat und Mercaptan nach:



Die organischen Disulfide der aliphatischen Reihe verhalten sich damit wie Wasserstoffsuperoxyd-Derivate ²⁾, obwohl sie gar keinen Sauerstoff enthalten. Die Versuche zur Isolierung von $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{H}$ werden fortgesetzt.

Vor einiger Zeit sind von anderer Seite ³⁾ Versuche zur Isolierung von R.S.O.H-Körpern gemacht worden, durch weitere Reduktion von Sulfinsäureverbindungen R.SO₂.H zu Sulfoxylaten R.S.O.H zu gelangen. Solche Sulfoxylate würden jedoch mit meinen R.S.O.H-Verbindungen nur isomer sein können, da jene Sulfoxylate, durch Reduktionsmittel entstanden, keine oxydierenden Eigenschaften mehr, wie ich sie bei der $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ -Lösung gezeigt habe, besitzen können.

Dagegen ist es in der letzten Zeit Zincke und seinen Mitarbeitern ⁴⁾ gelungen, in der aromatischen Reihe aus Arylschwefelchloriden Ar.S.Cl durch Einwirkung von Wasser bezw. Lauge zu dem, dem unbeständigen Arylschwefelhydroxyd Ar.S.O.H entsprechenden Anhydrid Ar.S.O.S.Ar zu gelangen. Zincke nennt diese unbeständigen Zwischenkörper Arylschwefelhydroxyde oder Arylsulfensäuren.

Ich werde die Untersuchung der Einwirkung von Arsenit, Cyanid und Sulfid auch auf diese Verbindungen ausdehnen, da es nicht ohne Interesse ist, zu wissen, ob diese Verbindungen vierwertigen, »reaktiven« Sauerstoff bezw. dreiwertigen, »reaktiven« Halogen oder nur wie gewöhnliche Hydroxyde und, wie wider Erwarten Benzylsulfoxyd ⁵⁾ ergeben hat, zweiwertigen »reaktionslosen« Sauerstoff enthalten.

Weißenburg in Bayern, Juni 1915.

¹⁾ B. 46, 1475 [1913].

²⁾ Der Wasserstoffsuperoxyd-Charakter des Diäthylsulfids geht aus der folgenden Reaktion deutlich hervor. Diäthylsulfid mit Salzsäure 1.19 und einer frisch bereiteten, konzentrierten Kaliumjodidlösung im zerstreuten Tageslicht geschüttelt, gibt sofort freies Jod, welches an der Tiefblaufärbung von Stärkelösung erkannt wurde. Ein gleichzeitig ausgeführter, blinder Versuch zeigte erst nach 5 Minuten ganz schwache Blaufärbung.

³⁾ B. 41, 3326 und 4116 [1908].

⁴⁾ A. 391, 55 [1912].

⁵⁾ B. 47, 638 [1914].