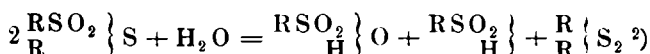


264. R. Otto und A. Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den von dem Einen von uns zur Kenntniss der Alkyldisulfoxyde — speciell des Tolyldisulfoxyds, Phenylidisulfoxyds und Aethyldisulfoxyds — veröffentlichten Abhandlungen¹⁾, denen in Gemeinschaft mit Schülern, beziehungsweise einem seiner damaligen Assistenten unternommene Versuche zu Grunde gelegt wurden, ist u. A. behauptet worden, dass jene Verbindungen bei der Einwirkung von Alkalien im Wesentlichen nach der Gleichung:



in Sulfonsäuren, Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt würden. Als es demselben gelang, auf dem Wege der Synthese aus den Alkalisalzen Thiosulfonsäuren und den Halogenverbindungen von Alkylen den von Nachweis dafür zu liefern, dass die in Rede stehenden Disulfoxyde Ester jener Thiosäuren seien²⁾ — eine Annahme, zu der schon früher das Studium der Zersetzungsproducte der Disulfoxyde geführt hatte — und als er, um die Identität der synthetisch erhaltenen Verbindungen mit den nach den früher bekannten Methoden, z. B. durch Behandlung der Alkyldisulfide mit geeigneten Oxydationsmitteln dargestellten Verbindungen darzuthun, auch das Verhalten jener bei der Verseifung untersuchte, zeigte sich, dass dabei keine Sulfonsäuren resultirten.

Dieses veranlasste ihn, die früheren, hier in Betracht kommenden Angaben von Neuem experimentell in Gemeinschaft mit Hrn. Rössing zu controlliren. Es sei uns gestattet, im Nachstehenden über die wichtigeren Versuche kurz zu berichten, welche, wie wir meinen, zur endgültigen Lösung der Frage nach dem Verlaufe jener Reaction geführt haben.

¹⁾ Es sind dieses, soweit sie hier in Betracht kommen, die folgenden: R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. Chem. Pharm. CL, 101. C. Pauly und R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte IX, 1639. C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte X, 2181. C. Pauly und R. Otto: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogen. Disulfoxyde des Benzols und Toluols. Diese Berichte XI, 2070. C. Pauly und R. Otto: Ueber die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd. Diese Berichte XI, 2073.

²⁾ R ein einwerthiges Alkyl bedeutend.

³⁾ R. Otto: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121.

A. Verseifung des Thiobenzolsulfonsäurephenyläthers (Benzoldisulfoxyd).

Versuch I. 30 g des Aethers wurden im Kolben am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln mit 25 procentiger wässriger Kalilauge auf etwa 95° erwärmt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war und der letzte Antheil der nach und nach zugefügten Lauge der Flüssigkeit eine dauernde alkalische Reaction verliehen hatte.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das vom Ungelösten — U — abgehende Filtrat mit Kohlensäure, bis zur Ueberführung des Aetzkalis in Carbonat, behandelt und dann, anfangs unter lebhaftem Sieden, zur Trockne gedunstet.

Bei dem Einleiten der Kohlensäure trübte sich die Flüssigkeit schwach und nahm den unangenehmen, die Gegenwart von Phenylsulfhydrat kennzeichnenden Geruch an, in Folge davon, dass die geringe Menge von Phenylmercaptid, die in ihr enthalten war (s. unten), sich unter Freiwerden von Thiophenol zersetzte. Letzteres verflüchtigte sich beim Eindunsten der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen. Der Salzurückstand wurde nun mit siedend heissem absolutem Alkohol so oft ausgezogen, bis alles organische Salz in Lösung übergeführt war, das Ungelöste nur noch aus Kaliumcarbonat bestand.

Das aus der alkoholischen Lösung nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Salz wurde zur Beseitigung der noch vorhandenen geringen Mengen von Kaliumcarbonat nochmals in der kleinsten Menge siedenden absoluten Alkohols aufgenommen und dann auf dem Wege der fractionirten Krystallisation in drei Antheile zerlegt. Die Analyse ergab, dass jeder derselben lediglich aus benzolschwefligsaurem Kalium bestand, dass benzolsulfonsaures Salz in nachweisbarer Menge darin nicht vorhanden war.

Antheil I. 0.331 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.045 g H₂O und gaben 0.127 g Ka₂SO₄.

Antheil II. 0.309 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.043 g H₂O und gaben 0.123 g Ka₂SO₄.

Antheil III. 0.283 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.046 g H₂O und gaben 0.115 g Ka₂SO₄.

Berechnet für		Gefunden		
Formel C ₆ H ₅ SO ₂ Ka + 2H ₂ O		I.	II.	III.
Ka	18.1	18.3	17.9	18.2 pCt.
H ₂ O	16.7	16.4	17.1	16.2 »

Berechnet für		Gefunden		
Formel C ₆ H ₅ SO ₂ Ka		I.	II.	III.
Ka	21.7	21.9	21.5	21.7 pCt.

Das entsprechende benzolsulfonsaure Salz ist wasserfrei und enthält 19.8 pCt. Kalium.

Das unlösliche Product der Verseifung des Thioäthers — U — war, wie das in der Lauge lösliche, ein einheitlicher Körper. Es bestand aus Phenyldisulfid. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol wurde es in mehrere Antheile zerlegt, die sämmtlich den Schmelzpunkt jener Verbindung — 61° — und auch deren sonstige Eigenschaften zeigten.

Versuch II. 70 g des Thioäthers (4 Mol.) wurden mit 50 g Barythydrat — etwas mehr als 2 Mol. $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}^1$) — in Wasser verseift. Das in Wasser unlösliche Product der Verseifung erwies sich als ein Gemenge von Phenyldisulfid mit unverändertem Thioäther. Letzterer konnte auf dem Wege der fractionirten Krystallisation von dem Disulfide getrennt werden. Er war wegen seiner leichteren Löslichkeit in den letzten alkoholischen Mutterlaugen von jener Verbindung enthalten, krystallisirte in kurzen dicken Prismen oder Zwillingen, die dem monosymmetrischen Systeme angehörten, bei 45° schmolzen, sich durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid spalten liessen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des sogen. Benzoldisulfoxyds zeigten.

0.3260 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.6824 g CO_2 und 0.1195 g H_2O , entsprechend 57.1 pCt. C und 4.1 pCt. H. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2$ verlangt 57.6 pCt. C und 4.0 pCt. H.

0.3680 g des Phenylsulfids (dritte Krystallisation) gaben 0.2425 g CO_2 und 0.1580 g H_2O , entsprechend 65.9 pCt. C und 4.7 pCt. H. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$ verlangt 66.1 pCt. C und 4.5 pCt. H.

Das in der wässrigen Lösung, neben kleinen Mengen von Mercaptid, enthaltene Baryumsalz wurde durch fractionirte Krystallisation (NB! nach Behandlung der Lösung mit Kohlensäure u. s. w. zur Beseitigung des Mercaptids) in vier Theile zerlegt, von welchen jeder die Eigenschaften und die Zusammensetzung des benzolsulfinsauren Baryums besass.

- I. 0.744 g des lufttrocknen Salzes erster Krystallisation gaben 0.4130 g BaSO_4 .
- II. 0.2965 g des lufttrocknen Salzes zweiter Krystallisation gaben 0.1650 g BaSO_4 .
- III. 0.2360 g des lufttrocknen Salzes dritter Krystallisation gaben 0.130 g BaSO_4 .
- IV. 0.2105 g des lufttrocknen Salzes aus der letzten Mutterlauge gaben 0.1140 g BaSO_4 .

Ber. nach der Formel ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$) $_2$ Ba	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Ba 32.7	32.6	32.7	32.7	32.7 pCt.

¹⁾ Berechnet 44.1 g.

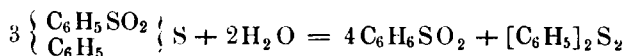
Lufttrocknes benzolsulfonsaures Baryum enthält 29.2 pCt. Baryum, entsprechend der Formel $(C_6H_5SO_3)_2Ba + H_2O$.

Versuch III. Bei diesem Versuche wurden 20 g Thioäther mit 20 g Aetzkali und 25 g Wasser in geschlossener Röhre bei 100^0 verseift. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre war kein Druck vorhanden. Die wässrige Lösung enthielt 18.9 g wasserfreies benzolsulfonsaures Kalium. Zur Bestimmung desselben wurde sie, nach der mechanischen Beseitigung des Phenyldisulfids, mit Kohlensäure gesättigt, dann zur Trockne gedunstet, der Rückstand in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung verdampft, der nun sich ergebende Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 130^0 getrocknet und dann gewogen. Ein Theil desselben wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

0.348 g des so resultirenden, bei 130^0 getrockneten Salzes gaben $0.1667Ka_2SO_4 = 21.5$ pCt. $Ka \cdot C_6H_5SO_2Ka$ verlangt 21.7 pCt. Kalium.

Die Menge des bei dem Versuche erhaltenen Phenyldisulfids, durch directe Wägung des von der wässrigen Lösung getrennten Productes nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestimmt, betrug 4.7 g.

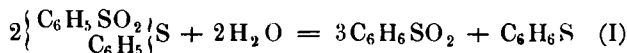
Auf Grund dieser Versuche darf behauptet werden, dass bei der Verseifung des Thiobenzolsulfonsäurephenyläthers, ausser geringen Mengen von Thiophenol, nur Phenyldisulfid und benzolsulfonsaures Salz, aber kein benzolsulfonsaures Salz entstehen, und dass die Reaction gemäss der Gleichung:



sich vollzieht. Hiernach hätten 20 g des Thioäthers bei der Verseifung mit Aetzkali 5.8 g Disulfid und 19.2 g sulfonsaures Kalium geben müssen. Bei dem Versuche III wurden, genügend übereinstimmend mit diesem Postulate, 4.7 g Disulfid und 18.9 g des Salzes erhalten.

Der obigen Gleichung entsprechend sind zur Verseifung von 3 Mol. des Thioäthers 2 Mol. Barythydrat erforderlich. Da bei dem Versuche II auf 2 Mol. der Base aber 4 Mol. des Esters angewandt wurden¹⁾, so erklärt es sich, wesshalb ein Theil der Verbindung unzersetzt bleiben musste.

Was endlich den Verlauf der Reaction anbelangt, so denken wir uns denselben in folgender Weise. Wir nehmen an, dass zunächst gemäss der Gleichung:

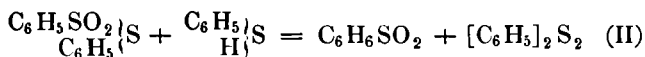


¹⁾ Es leitete uns dabei die später erst als irrthümlich sich herausstellende Annahme, dass das Disulfoxyd nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_5SO_3 + C_6H_5SO_2 + [C_6H_5]_2S_2$$

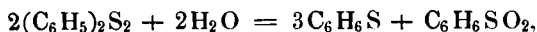
zerlegt werde (s. oben).

aus 2 Mol. Thioäther 3 Mol. Sulfinsäure und 1 Mol. Sulphydrat entstehen, und dass durch Wechselwirkung des letzteren und je 1 Mol. unzersetzten Thioäthers, nach Gleichung:



ein weiteres Mol. Sulfinsäure und ein Mol. Disulfid sich bilden, wonach aus 3 Mol. Thioäther 4 Mol. Sulfinsäure und 1 Mol. Disulfid hervorgehen müssen, was in der That der Fall ist, wie aus Versuch III sich ergibt. Dass bei der Verseifung des Thioäthers die der Gleichung II entsprechende Reaction stattfinden kann, geht daraus hervor, dass beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Benzoldisulfoxyd und Natriumphenylmercaptid schon in der Kälte sich Disulfid und Benzolsulfinsäure bildet, wie sich ganz analog, nach Erfahrungen, die wir schon früher gemacht haben¹⁾, Zinkphenylmercaptid und Benzoldisulfoxyd zu Disulfid und Benzolsulfinsäuren Zink umsetzen, wenn sie in Alkohol zusammentreffen.

Die kleinen Mengen von Mercaptid endlich anlangend, so sind diese die Producte einer secundären Reaction. Sie bilden sich aus dem Disulfide unter der Einwirkung des Alkalis, neben einer entsprechenden Menge sulfinsauren Salzes, nach Gleichung:



wie richtig schon früher angenommen wurde. Da aber das Disulfid dieser Reaction nur in ganz verdünnter Lösung völlig unterliegt, concentrirte Alkalilaugen dasselbe kaum angreifen, so konnten begreiflich unter den Bedingungen, welche bei der Verseifung des Thioäthers obwalteten, nur geringe Mengen von Mercaptid entstehen²⁾. Dass bei der Verseifung mit Barythydrat etwas grössere Mengen jener Verbindung resultirten, als bei der Zerlegung mit Aetzkali, erklärt sich dadurch, dass bei jener mehr Wasser zugegen war, als bei dieser³⁾.

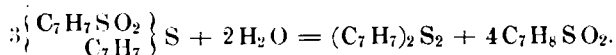
¹⁾ A. a. O. Mit freiem Mercaptan, z. B. Aethylsulphydrat, setzt sich das Disulfoxyd in entsprechender Weise um. A. a. O.

²⁾ Vergl. die betr. Angaben in diesen Berichten X, 2184.

³⁾ Es ist wohl interessant genug, um hier kurze Erwähnung zu verdienen, dass ein Präparat grosser Krystalle reinen Benzoldisulfoxyds nach monatelangem Liegen unter einer lose bedeckenden Glasglocke in meinem Privatlaboratorium völlig verändert erschien. Die Krystalle waren grösstentheils zerfallen und in ein hellgelbes, schwefelartiges Pulver verwandelt. Bei der Verseifung des so zersetzten Präparates mit Barythydrat resultirte ein in Wasser unlöslicher gelblichweisser Körper, ein Gemisch von wenig Toluoldisulfid mit viel einer Verbindung, die in siedendem Alkohol, ja selbst in siedendem Eisessig kaum etwas löslich war. Diese Verbindung enthielt Schwefel, sinterte bei etwa 140° zusammen und war bei etwa 170° völlig geschmolzen. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrannte sie mit stark russender Flamme

B. Verseifung des Parathiotolylsulfonsäuretolyäthers.

Dieser Ester, das sog. Toluoldisulfoxyd¹⁾, verhält sich bei der Verseifung der entsprechenden Benzolverbindung ganz analog, zerfällt dabei in Paratolyldisulfid (Schmelzpunkt 41⁰) und paratoluolsulfinsaures Salz, gemäss der Gleichung:



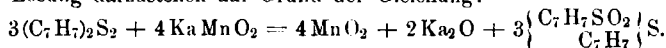
Daneben bilden sich in Folge secundärer Reaction aus dem Disulfide geringe Mengen von Toluolsulphydrat, natürlich in Form von Mercaptid. Sulfonsaures Salz entsteht bei der Verseifung nicht.

15 g des Esters wurden mit der gleichen Menge Aetzkali in etwa 25 g Wasser in geschlossener Röhre bei 100⁰ verseift. Beim Oeffnen derselben nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre wurde wie der bei Versuch III aus der entsprechenden Benzolverbindung erhaltene verarbeitet. Es resultirten etwa 4 g Disulfid und 13.3 g toluolsulfinsaures Kalium. Nach obiger Gleichung hätten die angewandten 15 g des Thioäthers 4.4 g Disulfid und 14 g sulfinsaures Salz geben müssen.

Das bei dem Versuche entstandene Kaliumsalz war einheitlich. Ein kleiner Theil desselben wurde in heissem absolutem Alkohol aufgenommen. 0.270 g des aus dieser Lösung durch Verdunsten derselben bis fast zur Trockne gewonnenen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 130⁰ 0.1198 g K_2SO_4 , entsprechend 20.0 pCt. Kalium. $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Ka}$ verlangt 20.1 pCt. Kalium. Das aus absolutem Alkohol erhaltene

unter Ausstossen von mercaptanähnlich riechenden Dämpfen und hinterliess eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Sollte hier nicht ein anhydridartiger Körper vorgelegen haben? (cf. J. Rosenberg: Ueber die Anhydride aromatischer Sulfonsäuren; diese Berichte XIX, 652). Bei der Verseifung des zersetzten Disulfoxyds entstand ausser den erwähnten Körpern nur noch benzolsulfinsaures Baryum.

¹⁾ Bei Durchsicht seiner Aufzeichnungen findet der Eine von uns, dass er früher einmal Versuche angestellt hat, das Toluoldisulfoxyd glatt auf dem Wege der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat aus Toluoldisulfid in essigsaurer Lösung darzustellen auf Grund der Gleichung:



Die Versuche ergaben, dass dabei ein Theil des Disulfids intakt bleibt, während der Rest zu Toluolsulfonsäure oxydirt wird. Toluoldisulfoxyd konnte unter den Oxydationsproducten gar nicht nachgewiesen werden. Hiernach empfiehlt sich immer noch die Darstellung der Verbindung aus Toluolsulfonsäure, durch Erhitzen mit Wasser. Diese Methode giebt eine bessere Ausbeute, als die auf der Oxydation von Toluolsulphydrat mittelst Salpetersäure beruhende, welche von Märcker zuerst angegeben ist.

Kaliumsalz der Paratoluolsulfonsäure enthält, entsprechend der Formel $C_7H_7SO_3Ka$, 18.6 pCt. Kalium.

Die einheitliche Beschaffenheit des wasserunlöslichen Productes der Verseifung (Paratolyldisulfid) wurde wie sub A I nachgewiesen.

C. Verseifung des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers.

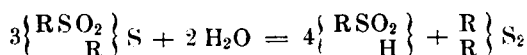
Der auf synthetischen Wege aus thiobenzolsulfonsaurem Alkali und Bromäthyl dargestellte Ester (Aethylphenyldisulfoxyd) gab bei der Verseifung, welche unter Anwendung von etwa 15 g der Verbindung und mit Kalilauge im geschlossenen Rohre bei 100° vorgenommen wurde, ausser bei 150—152° siedendem Aethylidisulfid, nur benzolsulfonsaures Kalium, keine nachweisbare Menge von sulfonsaurem Salz. Zur etwaigen Nachweisung dieses Salzes wurde die alkalische wässrige Lösung, nach Beseitigung des Aethylidisulfids, mit Salzsäure übersättigt, durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Mengen Aether von der Sulfinsäure befreit und dann zur Trockne gedunstet. Siedender absoluter Alkohol entzog dem Rückstande keine Spur von sulfonsaurem Salz, was er hätte müssen, im Falle bei der Verseifung des Thioäthers solches entstanden wäre¹⁾.

D. Verseifung des Parathiotolylsulfonsäureäthyläthers.

Diese Verbindung, das sogenannte Aethyltolyldisulfoxyd, aus thio-paratolylsulfonsaurem Natrium und Bromäthyl erhalten, verhielt sich bei der Verseifung den sub A, B und C angeführten Verbindungen ganz analog, wurde durch Kalilauge nur in toluolsulfonsaures Kalium und in bei 152° siedendes Aethylidisulfid zerlegt. Zu dem Versuche dienten 10 g des Esters. Die Abwesenheit von toluolsulfonsaurem Kalium unter den Producten der Verseifung wurde wie bei dem sub C angegebenen Versuche dargethan.

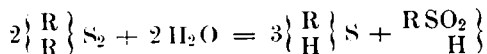
0.158 g des lufttrockenen Baryumsalzes, welches aus der mit Aether der salzsauren wässrigen Lösung entzogenen Sulfinsäure (siehe C) dargestellt war, gaben 0.0824 g $BaSO_4 = 30.7$ pCt. Baryum. Toluolsulfonsaures Baryum verlangt die gleiche Menge Baryum.

Auf Grund der im Vorstehenden entwickelten Erfahrungen darf man wohl annehmen, dass bei der Verseifung die Ester von Thio-sulfonsäuren ganz allgemein der Gleichung:

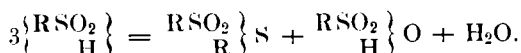


¹⁾ Einer wässrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung von sulfonsaurem und sulfonsaurem Salz entzieht nämlich Aether nur Sulfinsäure.

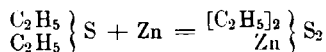
entsprechend¹⁾ primär nur in Sulbinsäuren und Disulfide zerlegt werden²⁾, und dass die letzteren in geringem Grade nach Gleichung:



eine weitere secundäre Zersetzung zu Sulbinsäuren und Mercaptanen erfahren. Diese Verseifung findet nur bei Gegenwart von alkalischen Basen statt. Wasser allein verseift die Thioäther nicht; im Gegentheil entstehen dieselben nach früheren Beobachtungen³⁾ ausnehmend leicht beim Erhitzen der Sulbinsäuren mit Wasser in geschlossenen Röhren, neben Sulbinsäuren nach Gleichung:



¹⁾ Das Verhalten des Aethylsulfoxyds bei der Verseifung von Neuem zu prüfen, hielten wir für überflüssig. Es möge hier erwähnt werden, dass Pauly bei Gelegenheit der oben erwähnten Untersuchung über die Zersetzung des Aethylsulfoxyds mittelst Kali, entgegen den betreffenden Angaben von P. Claësson (Journal f. pract. Chem. N. F. XV, 204), das Aethylzinkmercaptid nicht durch Vermischen einer Lösung von Zinkacetat mit Mercaptan im Zustande völliger Reinheit darzustellen vermochte. Der Zinkgehalt der auf diesem Wege von ihm erhaltenen Präparate war stets höher als der der Theorie entsprechende (37—41 pCt., gegenüber dem theoretischen, der 34.8 pCt. beträgt). Pauly vermuthet, dass das Mercaptid unter Abspaltung von Mercaptan schon beim Auswaschen mehr und mehr basisch wird, und dass sich dadurch der höhere Zinkgehalt erklärt. So betrug z. B. der Zinkgehalt eines Präparates mit 40.4 pCt. Zink nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser 44.1 pCt. Ein anderes Präparat mit 38.2 pCt. Zink enthielt nach längerem Kochen in Alkohol, wobei sich Mercaptan verflüchtigte, 46.3 pCt. Zink. Wie sich Aethylmercaptan durch Zinkstaub nicht leicht völlig in Mercaptid verwandeln lässt (vergl. die Abhandlung von R. Otto: Synthese der sogenannten Aethylsulfoxyde, in Diesen Berichten Bd. XV, S. 126, Anm. 1), so gelang es auch nicht, das Aethylsulfoxyd durch Zinkstaub völlig nach Gleichung:



in Zinkäthylmercaptid überzuführen. Die elektronegativeren aromatischen Disulfide lassen sich auf diesem Wege leicht in Mercaptide verwandeln.

²⁾ R bedeutet ein einwerthiges Alkyl.

³⁾ a. a. O.