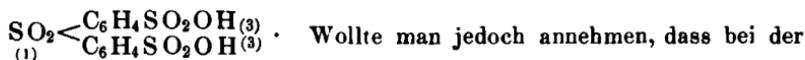


SO<sub>2</sub> in die gleiche Stellung tritt, wie die schon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass die fragliche Säure die Metadisulfonsäure des Sulfobenzids darstellt:



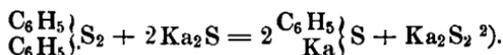
Entstehung der Disulfonsäure die Sulfonsäure-Gruppe in das Radikal C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> einträte, so müsste sich das Sulfobenzid, bei der unzweifelhaften Gleichwerthigkeit seiner beiden Phenylradikale, auch leicht in eine Tri- oder Tetrasulfonsäure — bei Einwirkung von 3 resp. 4 Mol. Chlorschwefelsäure — verwandeln lassen, was aber, wie oben erörtert wurde, thatsächlich nicht der Fall ist.

**653. Robert Otto und Adalbert Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde (Ester der Thiosulfonsäuren) gegen Kaliumsulfid.**

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 11. Decbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

**I. Reduction der Alkyldisulfide zu Sulphydraten mittelst Kaliumsulfid.**

Bekanntlich lassen sich die Alkyldisulfide leicht durch nascenten Wasserstoff in Mercaptane, durch Zinkstaub in Mercaptide<sup>1)</sup> verwandeln. Die gleiche Reduction erleiden die Disulfide durch Kaliumsulfid Erhitzt man dieselben mit einer alkoholischen Lösung von Einfachschwefelkalium, so gehen sie in sehr kurzer Zeit, fast augenblicklich, unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium in Kaliummercaptide über. Zum Beispiel:



Einige Gramm Phenylidisulfid wurden mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid gelinde erwärmt; sofort verfärbte sich die Flüssigkeit, nahm eine braunrothe Färbung an, deren Intensität mit dem Erwärmen noch zunahm und schied dann ein braunrothes Oel ab,

<sup>1)</sup> R<sub>2</sub>S<sub>2</sub> + Zn =  $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{Zn} \end{matrix}$  S<sub>2</sub> (vergl. R. Otto, diese Berichte X, 939).

<sup>2)</sup> Alkoholisches Kali erzeugt aus den Disulfiden Kaliummercaptid und sulfinsaures Salz. Diese Berichte IX, 1637.

welches aus in Alkohol schwerer löslichem Kaliumpolysulfuret bestand. Die über diesem stehende Flüssigkeit, welche durch Wasser nicht mehr getrübt wurde, enthielt das entstandene Kaliumphenylmercaptid. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure der Destillation unterworfen, gingen mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Thiophenol über, welches sich leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, wie an dem Verhalten seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft, in welches es schnell zu bei  $60^{\circ}$  schmelzendem Disulfid zurückverwandelt wurde, erkennen liess. Ebenso leicht wie Phenylsulfid wurden Paratolyldisulfid und Benzylsulfid durch alkoholisches Kaliumsulfid zu den entsprechenden Mercaptiden reducirt, und endlich konnten wir auch der Reihe der Fettkörper angehörende Disulfide, wie z. B. Aethylsulfid und Amylsulfid auf diesem Wege schnell und vollständig in ihre Mercaptide verwandeln. Hiernach scheint die Reaction einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig zu sein und, da die Alkyldisulfide durch Schwefelkalium keine Veränderung erleiden, auch ein einfaches Mittel zur Unterscheidung und Trennung jener Verbindungen von den Disulfiden zu gewähren. Ein Disulfid wird nach kurzem Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Einfachschwefelkalium völlig in wasserlösliches Mercaptid verwandelt sein, während das Sulfid unverändert in der Flüssigkeit sich erhält und aus derselben durch Wasser fällen lässt<sup>1)</sup>.

Kaliumdisulfid wirkt auf Alkyldisulfide in weingeistiger Lösung nicht oder nicht nennenswerth ein, wie man annehmen kann, weil die Neigung jener Verbindung in höhere Sulfide überzugehen weit geringer ist als die Neigung des Einfachschwefelkaliums sich in Zweifach-

<sup>1)</sup> Einige vor längerer Zeit bereits von Hrn. Crafts mittelst seines Luftthermometers gütigst vorgenommene Siedepunktsbestimmungen mögen hier endlich einen Platz finden.

Paratoluolsulfhydrat siedet zwischen  $190^{\circ}.2-191^{\circ}.7$ .

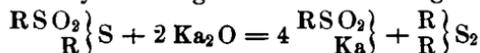
Paratoluoldisulfid. Das in die Flüssigkeit eingetauchte Thermometer zeigte beim Beginne des Siedens  $307^{\circ}$ : als dann das Instrument aus der Flüssigkeit gehoben und in die Dämpfe gebracht wurde zeigte es während der Destillation der ersten Hälfte  $248-250^{\circ}$ , während die zweite Hälfte bei  $250$  bis  $260^{\circ}$  destillirte; es hinterblieb ein reichlicher schwarzer Rückstand. Also zersetzt sich die Verbindung zum grössten Theile bei der Destillation.

Phenylsulfid. Beim Beginne des Siedens zeigte das Thermometer in der Flüssigkeit  $320^{\circ}$ , aber es stieg viel höher während der Destillation. Während der Destillation der ersten Hälfte blieb im Dampfe das Thermometer constant gegen  $307^{\circ}$ , dann stieg es auf  $317^{\circ}$  und gegen das Ende der Operation auf  $327^{\circ}$ . Es hinterblieb eine kleine Menge einer sehr viel höher siedenden Substanz, wahrscheinlich Schwefel. Dieser, dem des Toluoldisulfids gegenüber viel höhere Siedepunkt ist nach Crafts lediglich darauf zurückzuführen, dass das Toluoldisulfid sich viel leichter zersetzt als das andere Sulfid.

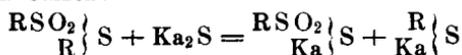
schwefelkalium zu verwandeln. Nachdem Aethyldisulfid mit einem grossen Ueberschuss von weingeistigem Kaliumdisulfid einige Stunden erwärmt war, wurde es durch Wasser fast vollständig wieder abgetrennt. Von Hrn. stud. A. Milch aus Breslau auf unsere Veranlassung angestellte Versuche haben, übereinstimmend mit dieser Beobachtung, den Beweis geliefert, dass es bei der Darstellung von Aethyl-disulfid mittelst weingeistigen Kaliumdisulfids aus Bromäthyl gleichgültig ist, ob man äquivalente Mengen der Verbindungen auf einmal mischt, oder langsam zu dem Bromäthyl das Disulfid hinzugefügt, und dass auch die Ausbeute nicht wesentlich verringert wird, wenn man auf 1 Molekül Bromäthyl 2 Moleküle Kaliumdisulfid einwirken lässt. Hr. Milch erhielt bei den betreffenden Versuchen aus je 40 g Bromäthyl resp. 12.5 g, 11.3 g, 10 g Aethyl-disulfid, statt 22 g, welche die Theorie erfordert.

## II. Verseifung der Ester der Thiosulfonsäuren durch Schwefelkalium<sup>1)</sup>.

Während die Ester der Thiosulfonsäuren durch Kali in sulfonsaure Salze und Alkyldisulfid gemäss der Gleichung:



gespalten werden, verseift sie Kaliumsulfid leicht zu Mercaptiden und thiosulfonsauren Salzen:



Eine alkoholische Lösung einiger Gramme Thiobenzolsulfonsäurephenylesters (sogen. Benzoldisulfoxyd) wurde langsam und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange mit einer Lösung von Kaliumsulfid in Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit (*F*) auf Wasserzusatz sich nicht mehr trübte. Zur Nachweisung der Reactionsproducte wurde nun in einen Theil der Flüssigkeit ein Strom von Kohlensäure geleitet, bis sich eine reichliche Menge Kaliumcarbonat ausgeschieden hatte, dann wurde destillirt. In dem Destillate befanden sich reichliche Mengen von Phenylsulfhydrat. Der Rest von *F* wurde ohne weiteres mit etwas überschüssigem Bromäthyl am Rückflusskühler erwärmt, dann der Destillation im Wasserdampfströme unterworfen. Mit den Wasserdämpfen gingen über, ausser etwas Bromäthyl: Aethylsulfid, als Product der Einwirkung von Bromäthyl auf das in kleiner Menge vorhandene Kaliumsulfid, und, als Product der Wechselwirkung von Phenylmercaptid und Bromäthyl, Aethylphenylsulfid. Dieses wurde durch seinen Siedepunkt und die Oxydation zu Aethylphenylsulfon (Schmelzpunkt 42°) identificirt.

<sup>1)</sup> Vergl. Otto und Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

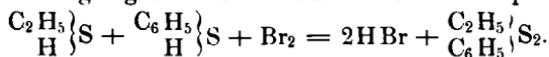
Das nicht mit den Wasserdämpfen übergelende Oel bestand aus dem Producte der Einwirkung des Bromäthyls auf das in *F* enthaltene Thiosulfonsäuresalz, war Thiobenzolsulfonsäureäthyläther. Dem entsprechend liess sich dasselbe durch Kali leicht verseifen, zu Aethyldisulfid und benzolsulfinsaurem Kalium. Das auf diesem Wege erhaltene Salz enthielt, genau übereinstimmend mit der Formel  $C_6H_5KaSO_2$ , 21.7 pCt. Kalium.

Ebenso leicht wie der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure und ganz analog diesem liessen sich der *p*-Thiotoluolsulfonsäuretolyläther (Toluoldisulfoxy) sowie der Aethyläther der Thioäthylsulfonsäure (Aethyldisulfoxyd) durch Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung verseifen<sup>1)</sup>.

#### 654. Robert Otto und Adalbert Rössing: Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]  
(Eingegangen am 11. December; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gemischte Alkyldisulfide sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Man erhält diese Verbindungen, welche das Interesse des Einen von uns gelegentlich seiner Arbeiten über die Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde in Anspruch nahmen, durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane, z. B.



Nach unseren Erfahrungen werden aber nur dann, wenn die Mercaptane einander nahe verwandt sind, benachbarte oder nicht sehr

<sup>1)</sup> Da sich die Sulfinsäureester ganz glatt auf dem Wege der Oxydation in Sulfonsäureester verwandeln lassen (vergl. diese Berichte XIX, 1224), so schien es angezeigt, zu versuchen, ob dieselben nicht durch Zufuhr von Schwefel in Thiosulfonsäureester überzuführen sein würden. Einschlägige Versuche haben aber nur negative Resultate ergeben. Benzolsulfinsäureäther, wie auch Toluolsulfinsäureäther, blieben beim Erhitzen mit Schwefel unter gewöhnlichem Druck oder in geschlossenen Röhren für sich oder unter Zusatz von Benzol auf 80° resp. 100° völlig unverändert, — wenn aber die Temperatur bei Gegenwart von Benzol bis auf etwa 140° gesteigert wurde, so erlitten sie eine tief eingehende Zersetzung, wobei undefinirbare, dunkle, harzige Producte entstanden.