

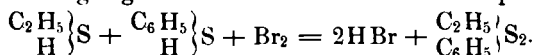
Das nicht mit den Wasserdämpfen übergende Oel bestand aus dem Producte der Einwirkung des Bromäthyls auf das in *F* enthaltene Thiosulfonsäuresalz, war Thiobenzolsulfonsäureäthyläther. Dem entsprechend liess sich dasselbe durch Kali leicht verseifen, zu Aethyldisulfid und benzolsulfinsaurem Kalium. Das 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 verseifen¹⁾.

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; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

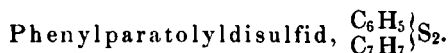
Gemischte Alkyldisulfide sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Man erhält diese Verbindungen, welche das Interesse des Einen von uns gelegentlich seiner Arbeiten über die Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde in Anspruch nahmen, durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane,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



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

¹⁾ 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.

entfernte Glieder einer und derselben homologen Reihe darstellen, ihren Molekülen entsprechende Gewichtsmengen gleichzeitig durch das Brom angegriffen, anderenfalls unterliegt mehr von dem einen oder dem anderen der Mercaptane der Einwirkung des Agens und dann resultiren neben dem gemischten Disulfide grössere oder geringere Mengen zweier einfacher Disulfide. Letzteres scheint in erhöhtem Maasse der Fall zu sein, wenn ein Gemisch von Mercaptanen mit Brom behandelt wird, von denen das eine der Reihe der Fettkörper angehört, das andere aber eine aromatische Verbindung ist.



Gleichen Molekülen entsprechende Gewichtsmengen von Phenylsulfhydrat und *p*-Tolylsulfhydrat wurden etwa in dem 10fachen Volumen Aether gelöst und langsam, unter Abkühlung und Umschütteln, mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt, welches sofort unter Wärmeentwicklung in Reaction trat. Dann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Bromwasserstoffs und etwa noch unzersetzt vorhandenen Mercaptans mit einem Ueberschuss von wässriger Kalilauge tüchtig durchgeschüttelt, von der wässrigen alkalischen Lösung getrennt, vom Aether durch Destillation befreit, in dünner Schicht in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und nach einiger Zeit analysirt.

0.2743 g gaben 0.6745 g Kohlensäure und 0.1340 g Wasser.

| Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|---|-----------|
| nach der Formel | $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_7\text{H}_7 \end{matrix} \text{S}_2$ | |
| C | 67.3 | 67.1 pCt. |
| H | 5.2 | 5.4 » |
| S | 27.5 | — » |

Das Phenyltolylidysulfid stellt ein dickliches, schwach gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel dar, welches sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol und auch mit Aether mischen lässt, einen eigenthümlichen, nicht gerade prägnanten und unangenehmen, aber unterschieden an flüchtige Schwefelverbindungen (*p*-Toluolsulfhydrat) erinnernden Geruch besitzt, schwerer als Wasser ist, mit den Wasserdämpfen sich nicht oder höchstens ausserordentlich langsam verflüchtigen lässt und selbst in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure nicht zum Erstarren gebracht werden konnte ¹⁾. Beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol wurde die Verbindung leicht in die ihr entsprechenden Zinkmercaptide gespalten.

¹⁾ Phenylidysulfid und Paratolyldisulfid sind beides starre Verbindungen.

Aethylamyldisulfid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\} \text{S}_2$.

Wie die vorige Verbindung dargestellt. Das Brom musste sehr langsam und unter starker Abkühlung zu der ätherischen Lösung der betreffenden Mercaptane gefügt werden, da es ausserordentlich heftig reagirte. Das aus dem Aether nach dem Verjagen desselben bleibende Rohproduct wurde der fractionirten Destillation mittelst Wasserdämpfen unterworfen. Das Gewicht der ersten Fraction betrug 5.0 g, das der zweiten 12.5 g, das der dritten 20.0 g und das der letzten 3.0 g. In der Retorte blieb nur eine ganz unwesentliche Menge einer dunklen theerartigen Masse.

Fraction II. 0.3115 g gaben 0.580 g Kohlensäure und 0.271 g Wasser = 50.8 pCt. Kohlenstoff und 9.7 pCt. Wasserstoff.

Fraction III. 0.3145 g gaben 0.609 g Kohlensäure und 0.2845 g Wasser = 52.8 pCt. Kohlenstoff und 10.1 pCt. Wasserstoff.

Da Aethylamyldisulfid 51.2 pCt. Kohlenstoff und 9.8 pCt. Wasserstoff, Aethylidisulfid aber 34.4 pCt. resp. 8.2 pCt. und Amyldisulfid 58.3 pCt. resp. 10.3 pCt. jener Elemente enthält, so darf man bei sonstiger Lage der Sache wohl annehmen, dass die, in dem einen Falle ganz unerheblichen Abweichungen von der elementaren Zusammensetzung der analysirten Fractionen von der theoretischen des Aethylamyldisulfids durch einen Gehalt an Aethylidisulfid resp. Amyldisulfid bedingt wurden.¹⁾

Das auf angegebene Weise erhaltene Aethylamyldisulfid war eine farblose, dünnflüssige, höchst penetrant und widerwärtig, entfernt nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, darin un-

¹⁾ Aethylidisulfid siedet bei 151°. Das Amyldisulfid wurde zuerst von O. Henry durch Destillation von amylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumdisulfid erhalten. Bei der Destillation des Rohproductes erhielt derselbe einen zwischen 210 und 240° siedenden Antheil und einen, der zwischen 240 und 260° übergang. Dieser hatte die Zusammensetzung des Amyldisulfids (Journ. f. pract. Chemie XLVII, 160). Nach unseren Beobachtungen zersetzt sich das (NB! aus reinem Amylsulfhydrat mittelst Brom erhaltene) Product ganz erheblich unter Abspaltung von Schwefel oder schwefelreicheren Sulfiden bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck. Bei der ersten Destillation des Rohproductes ging die grösste Menge als gelbliche, höchst widerwärtig riechende Flüssigkeit zwischen 245 und 250° über; bei nochmaliger Destillation dieses Antheils das Meiste zwischen 245—248° unter Hinterlassung eines dunklen theerartigen Rückstandes. Wie das Amyldisulfid, so liess sich auch das Aethylamyldisulfid nicht unzersetzt destilliren. Bei einem Versuche der Destillation des Rohproductes der Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Aethyl- und Amylmercaptan wurde zwischen 140—152° etwas Aethylidisulfid erhalten; dann ging der Rest, ohne dass das Thermometer stationär wurde, bis etwa 260° über, unter Hinterlassung eines theerartigen Rückstandes.

löslich, in jedem Verhältniss, löslich in Aether und auch in Alkohol, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethylphenyldisulfid, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$.

Aus molecularen Gewichtsmengen Aethylsulphydrat und Phenylsulphydrat mittelst Brom, wie die vorige Verbindung dargestellt. Das nach dem Abdestilliren bleibende ölige Product wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt. Eine kleine Menge ging dabei bis 150° über (I). Sie bestand im Wesentlichen aus Aethylidisulfid (Siedepunkt 151°). Der Rest destillirte, ohne dass das Thermometer stationär wurde, bis 250° fast vollständig über (II); es blieb in der Retorte ein dunkler, anscheinend freien Schwefel enthaltender Rückstand (III), dem sich durch Alkohol bei 60° schmelzendes Phenylidisulfid entziehen liess.

Die Analyse des zwischen 150—250° Uebergangenen ergab 57.9 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Aethylphenyldisulfid verlangt 56.5 pCt Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Die Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung erklären sich dadurch, dass die Verbindung bei der Destillation theilweise unter Schwefelabspaltung zerlegt wird und dass sich ihr von dem Phenylidisulfid¹⁾ beimengt, welches, wie auch etwas Aethylidisulfid, bei der Reaction in Folge davon entsteht, dass das Brom nicht moleculare Mengen der Sulphydrate gleichzeitig angreift. Wenn man das zwischen 150 und 250° übergegangene Product in flacher Schicht längere Zeit einer Temperatur von 90—100° aussetzte, so verflüchtigte sich das Aethylphenyldisulfid und es hinterblieb eine geringe Menge eines Oeles, welches in der Kälte erstarrte und aus bei 60° schmelzendem Phenylidisulfid bestand.

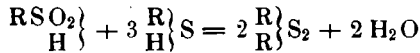
Bei einem zweiten Versuche wurde das aus dem Aether erhaltene Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirt; nachdem dabei das Aethylidisulfid schnell übergegangen war, destillirte sehr langsam ein Product über, welches bei der Analyse, wie das bei dem ersten Versuche erhaltene Product II, nur annähernd zu der Formel des Aethylphenyldisulfids stimmende Zahlen lieferte. Es enthielt 57.5 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff und hinterliess beim längeren Stehen in offenem Gefäss in flacher Schicht bei 100° etwas Phenylidisulfid. Was mit den Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigen liess, bestand im Wesentlichen aus Phenylidisulfid.

Ein zweiter Weg zu den gemischten Alkyldisulfiden bot sich in dem von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Schiller²⁾ gefundenen

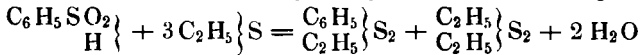
¹⁾ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ verlangt 66.1 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff.

²⁾ Diese Berichte IX, 1588.

Verhalten der Sulfinsäuren und Mercaptane gegeneinander dar, welche sich leicht gemäss der Gleichung:



unter Bildung von Wasser zu Disulfiden umsetzen. Es durfte angenommen werden, dass bei Wechselwirkung von Sulfinsäuren und Mercaptanen mit ungleichen Radicalen — R —, neben einfachen Disulfiden auch gemischte Disulfide entstehen würden. So konnten sich z. B. Benzolsulfinsäure und Aethylsulphydrat nach Gleichung:



zu gleichen Molekülen Aethylphenyldisulfid und Aethyldisulfid umsetzen. Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche haben; die Richtigkeit unserer Voraussetzung ergeben. Da die Trennung der beiden Disulfide unter Umständen leicht zu bewerkstelligen ist, so dürfte mit dieser Reaction auch ein practischer Weg zur Darstellung von manchen gemischten Disulfiden gegeben sein.

Einwirkung von Aethylsulphydrat auf Benzolsulfinsäure.

10 g Benzolsulfinsäure (1 Molekül) wurden mit 15 g Aethylmercaptan (etwas mehr als 1 Molekül) einige Stunden in Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit, welche sehr schwach sauer reagirte, aber keine freie Sulfinsäure mehr enthielt¹⁾, mit Wasser versetzt, dem etwas Aetznatron zugefügt war, tüchtig durchgeschüttelt, das in Wasser unlösliche Oel aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels, wobei die kleinen Mengen unzersetzt gebliebenen Mercaptans sich mit Aether verflüchtigten, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei gingen leicht etwa 8 g eines gelblichen Oeles über, welches sich als ein Gemenge von Aethyldisulfid (Siedepunkt 150—151°) mit sehr geringen Mengen Aethylphenyldisulfid erwies. Das mit den Wasserdämpfen nicht übergangene und damit überhaupt kaum destillirbare gelbe Oel, beiläufig 11 g, wurde aus der wässerigen Flüssigkeit mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels u. s. w. analysirt. Es erwies sich als reines Aethylphenyldisulfid.

0.4937 g gaben 1.0182 g Kohlensäure und 0.2664 g Wasser.

| Berechnet für $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{S}_2$ | | Gefunden |
|--|------|-----------|
| S | 56.5 | 56.3 pCt. |
| H | 5.9 | 6.0 » |
| S | 37.6 | — » |

¹⁾ Sie wirkte nur röthend, nicht hinterher bleichend auf Lakmuspapier; auch Sulfonsäure war nicht in nachweisbarer Menge in ihr vorhanden (s. u.)

Das gemischte Disulfid war eine mercaptanähnlich, in ganz verdünntem Zustande mehr aromatisch, nicht gerade unangenehm riechende, nicht dickflüssige Flüssigkeit, gelblich gefärbt, das Licht stark brechend, schwerer als Wasser, darin unlöslich, in jedem Verhältnisse löslich in Aether und auch in Alkohol.

Wenn die Reaction nach obiger Gleichung vor sich gegangen wäre, so hätten aus 10 g Sulfinssäure 8.5 g Mercaptan und 12 g Aethylphenyldisulfid resultiren müssen; erhalten wurden 8 g resp. 11 g.

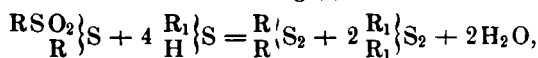
Einwirkung von Phenylsulphydrat auf *p*-Toluolsulfinssäure.

Ein Gemenge gleicher Moleküle *p*-Toluolsulfinssäure und Thiophenol — von diesem ein kleiner Ueberschuss — wurde in Alkohol am Rückflusskühler unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich die Reaction vollzogen, unter Theilung der Flüssigkeit in 2 Schichten und Verschwinden der Sulfinssäure.

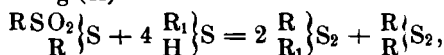
Es resultirte, auf dem oben angegebenen Wege, aus der ätherischen Ausschüttelung ein gelbes Oel, welches beim Stehen theilweise erstarrte, in Folge der Ausscheidung von Phenylidisulfid. Das von diesem abgehende und selbst bei sehr niederer Temperatur nicht starr werdende Oel erwies sich als Phenyltolylidisulfid, nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Einwirkung von Aethylsulphydrat auf Benzoldisulfoxyd.

Die zuletzt beschriebenen Versuche liessen es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten der Mercaptane gegen die Ester der Thiosulfonsäure experimentell festzustellen, namentlich um die Frage zu entscheiden, ob, im Falle beide Verbindungen ungleiche Alkyle enthalten, die Reaction im Sinne der Gleichung (I):



oder nach Gleichung (II):



oder nach beiden Gleichungen vor sich geht. Zu dem Zwecke liessen wir in Alkohol und in geschlossener Röhre 4.2 g Phenylidisulfoxyd (1 Mol.) und 3.7 g Aethylmercaptan (4 Mol.) einige Stunden bei 110—120° auf einander einwirken, worauf wir den noch ganz schwach nach Mercaptan riechenden Rohrinhalt der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarfen. Zunächst resultirte ein hellgelbliches Oel, welches sich bei seiner fractionirten Destillation als im Wesentlichen aus bei etwa 150° siedendem Aethylidisulfid bestehend erwies.

Ausser dieser Verbindung — deren Gewicht etwa 2.5 g betrug — enthielt das Product nur noch eine sehr geringe Menge Aethylphenyl-

disulfid. Die Hauptmenge dieser Verbindung¹⁾, etwa 2 g, ergab sich bei weiterer Destillation des Productes mit den Wasserdämpfen. Schliesslich blieb etwa 1 g eines Oeles in der Retorte, welches in der Kälte erstarrte und aus bei 60—61° schmelzendem Phenyl-disulfid bestand. Nach diesen Ergebnissen geht die Reaction, auffallender Weise, nicht nur denkbar einfach, gemäss der Gleichung I vor sich, sondern auch entsprechend der Gleichung II, so dass neben 2 einfachen Disulfiden — Phenyl- und Aethyl-disulfid — auch ein gemischtes Disulfid: Aethylphenyl-disulfid resultirte.

Wäre die Reaction allein nach Gleichung I verlaufen, so hätten aus 4.2 g Disulfoxyd 3.7 g Phenyl-disulfid und 4.1 g Aethyl-disulfid entstehen müssen; hätte sie sich aber ausschliesslich nach Gleichung II vollzogen, so hätten 1.82 g Aethyl-disulfid und 5.7 g Aethylphenyl-disulfid gebildet werden müssen.

Da sich die Sulfinsäuren beim Erhitzen für sich in Wasser, namentlich unter Druck, bekanntlich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde spalten, so könnte man annehmen, dass bei Einwirkung der Mercaptane unter den oben angegebenen Bedingungen auf jene Säuren ein Theil derselben in diesem Sinne zerfiel, wonach ausser der eigentlichen Reaction eine andere zwischen den Disulfoxyden und den Mercaptanen sich vollziehen müsste. Gegen diese Annahme spricht aber die Thatsache, dass weder bei der Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure, noch bei der Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf Toluolsulfinsäure Sulfonsäure nachgewiesen werden konnte, wie auch, dass bei jenem Versuche nur Aethyl-disulfid und Aethylphenyl-disulfid entstanden, aber keine Spur von Phenyl-disulfid. Letztere Verbindung hätte aber neben Benzolsulfonsäure entstehen müssen, im Falle ein Theil der Sulfinsäure für sich zu Disulfoxyd zersetzt worden wäre.

655. Robert Otto: Nichtexistenz der Phenylsulfinessigsäure von Claësson.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Phenylsulfonesigsäure spaltet sich bekanntlich schon beim Erhitzen mit überschüssigem, ätzendem Alkali in wässriger Lösung leicht in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon²⁾. Diese Reaction

¹⁾ Sie wurde u. A. an ihrem Verhalten gegen Zinkstaub erkannt, wodurch sie in Zinkphenylmercaptid und Zinkäthylmercaptid gespalten wurde.

²⁾ R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$; diese Berichte XVIII, 154.