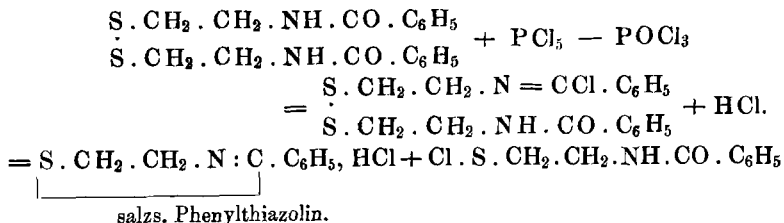


braucht wird. Das Gewicht des hygroskopischen Chlorhydrates beträgt nämlich etwa 2 g, während es etwa 4.4 g betragen müsste, wenn beide Hälften des Benzoylkörpers Material für das Thiazolin geliefert hätten. Vielleicht vollzieht sich zunächst folgende Reaction:



Das Schicksal des letzten hypothetischen Gliedes der Gleichung unter dem Einflusse des zweiten Moleküls Phosphorpentachlorid ist noch zu ermitteln; wahrscheinlich findet Abspaltung von Schwefel statt, wofür folgende Beobachtung spricht. Als das syrpförmige Reactionsproduct (s. oben) zur Abreibung des Phosphoroxychlorides auf 120—130° erhitzt wurde, gingen ins Destillat Schwefelverbindungen über; denn als das Destillat mit Wasser zersetzt und mit Bromwasser oxydirt worden war, liess sich Schwefelsäure nachweisen.

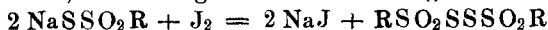
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 191. Robert Otto und Julius Tröger: Thioanhydride von aromatischen Thiosulfonsäuren und Polythiosulfonsäuren.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. April.)

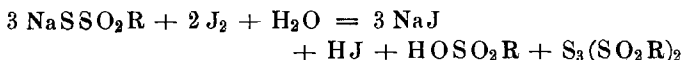
In einem höchst interessanten und inhaltreichen Aufsätze, welcher: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels bezeichnet worden ist, hat C. W. Blomstrand im Jahre 1870 eine ganz kurze Mittheilung über das Verhalten der Toluolthiosulfonsäure gegen Jod gemacht<sup>1)</sup>. Er versetzte das Alkalisalz dieser Säure in alkoholischer Lösung mit Jod, indem er gemäss der Gleichung:



eine Tetrathionverbindung erwartete. Die Analyse des aus Chloroformlösung mit Aether gefällten Productes (weisse Zwillingkryställchen)

<sup>1)</sup> Der Aufsatz ist als vorläufige Mittheilung in diesen Berichten III, 957 erschienen.

schien ihm jedoch eher für die Formel  $\text{RSO}_2\text{SSSSO}_2\text{R}$  zu sprechen, wonach dasselbe ein Pentathiontoluyl,  $\text{S}_5\text{O}_4\text{R}_2(\text{S}_5\text{O}_4\text{R})$ , etwa nach der Formel:



entstanden, wäre. Weil jedoch die analysirte Substanz, obgleich sorgfältig gereinigt und dem Ansehen nach völlig homogen, nur von einer Darstellung herrührte, so müssten — meint Blomstrand — noch weitere Versuche angestellt werden, um über die Abwesenheit freien Schwefels endgültig zu entscheiden. Jedenfalls entstehe, wie zu erwarten gewesen wäre, eine Art Sulfanhydrid der Säure, das nur beim Erhitzen mit starker Kalilauge in Lösung gehe. Da seitdem unseres Wissens weitere Mittheilungen über den Gegenstand nicht erfolgt sind, so glaubten wir, denselben im Anschluss an die früheren Arbeiten des Einen von uns, über Thiosulfonsäuren, aufnehmen zu dürfen, ohne dadurch in fremde Rechte einzugreifen. Nachdem die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Versuche die wünschenswerthe Ab- rundung erlangt haben, möge über dieselben im Nachstehenden Bericht erstattet werden.

#### A. Versuche mit Toluolthiosulfonsäuresalz.

##### I. Einwirkung von Jod auf paratoluolthiosulfonsaures Kalium.

Zu einer wässrigen Lösung von paratoluolthiosulfonsaurem Kalium<sup>1)</sup> wurde so lange eine wässrige Lösung von Jod in Jodkalium in kleinen Antheilen gefügt, bis die Flüssigkeit dauernd eine gelbliche Färbung annahm, d. h. Jod im geringen Ueberschuss enthielt. Sofort beim Zutropfen der Jodlösung entstand eine milchige Trübung und dann wurde ein an den Wänden des Gefäßes haftendes harziges Product abgeschieden. Dieses nahmen wir in Aether auf. Aus der ätherischen

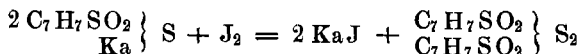
<sup>1)</sup> Das aus Paratoluolsulfonchlorid und Kaliumsulfid dargestellte Salz, dessen krystallographische Eigenschaften bereits von uns beschrieben worden sind (vergl. unsere Abhandlung: Kleine Mittheilungen über aromatische Thio- sulfonsäuren, in diesen Berichten XXIV, 491), krystallisirte aus Wasser mit einem Mol. Wasser, übereinstimmend mit den Angaben Blomstrand's (a. a. O).

0.2895 g lufttrocknes Salz verloren bei 130° 0.225 g Wasser = 7.77 pCt. und gaben 0.1014 Kaliumsulfat = 15.70 pCt. Kalium. Die Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SKa} + \text{H}_2\text{O}$  verlangt 7.4 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$  und 15.9 pCt. Kalium.

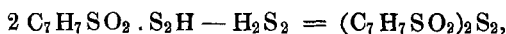
Das aus Alkohol erhaltene Salz bildet dünne, monosymmetrische durch  $\left\{ 001 \right\}$  und  $\left\{ 110 \right\}$  begrenzte Tafeln. Der Winkel (001) : (110) wurde gleich 60° 50' gefunden. Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene.

Lösung hinterblieb ein nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches durch Umkrystallisiren aus Benzin (Siedepunkt 60—80°) gereinigt wurde.

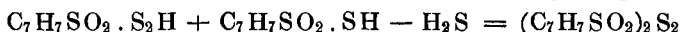
Dieses Product, welches bei 105° sinterte, bei 109° völlig geschmolzen war und in Nadeln auftrat, hatte die der Formel  $C_{14}H_{14}S_4O_4$  entsprechende Zusammensetzung und ist, wenn man zudem seine Entstehung aus dem toluolthiosulfonsaurem Salz mittelst Jod, die sich im Sinne der Gleichung:



vollzogen haben muss, in Betracht zieht, als ein einfach geschwefeltes Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, als Toluol-sulfthiosulfonsäureanhydrid anzusehen, als eine Verbindung, die durch Zusammenritt von 2 Molekeln einer einfach geschwefelten Toluolthiosulfonsäure unter  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Austritt:



oder aber durch Verschmelzung einer Molekel jener geschwefelten Thio-säure mit einer Molekel Toluolthiosulfonsäure unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ :



entstanden gedacht werden kann.

- I. 0.1965 g der Verbindung gaben 0.4976 g Baryumsulfat = 34.8 pCt. Schwefel. -  
 II. 0.1650 g der Verbindung gaben 0.2735 g Kohlendioxyd und 0.0638 g Wasser, entsprechend 45.20 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff.

Ber. für	$\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	44.92	—	45.2 pCt.
H	3.74	—	4.3 «
S	34.22	34.8	— «
O	17.11	—	— »
	99.99		

Während bei diesem ersten Versuche nur ein einheitliches Product, das Thioanhydrid der Toluolsulfthiosulfonsäure, und, wie anzunehmen ist, wohl rein zufällig gebildet war, lieferten alle weiteren Versuche Gemische dieser, muthmaasslich immer zunächst entstehenden Verbindung mit zwei anderen, von welchen die eine als das Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}$ , die andere als das Thioanhydrid einer zweifach geschwefelten Toluolthiosulfonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$ , als Toluoldisulfthiosulfonsäureanhydrid angesehen werden kann.

Der Kürze halber wollen wir nun die in Rede stehenden Verbindungen bei unseren weiteren Ausführungen in der Regel schlechtweg bezw. als Trithionverbindung,  $([C_7H_7SO_2]_2S)$ , Tetrathionverbindung,  $([C_7H_7SO_2]_2S_2)$ , Pentathionverbindung,  $([C_7H_7SO_2]_2S_3)$ , bezeichnen, analog der bekannten Bezeichnung der anorganischen Polythionsäuren als Dithionsäure, Tetrathionsäure u. s. f. Auch Schwefelsäure und freier Schwefel wurden als Producte der Einwirkung des Jods auf das Thiosalz nachgewiesen, toluolsulfonsaures Salz aber nur in ganz untergeordneten Mengen.

40 g des toluolthiosulfonsauren Kaliums wurden in Wasser gelöst und langsam mit einer 10procentigen Lösung von 20 g Jod in Alkohol versetzt, indem wir von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit, um den sonst eintretenden Gleichgewichtszustand aufzuheben, mit Wasser angemessen verdünnten. Das abgeschiedene Product, ein weisser, krystallinischer Körper, dessen Menge ungefähr 30 g betrug, war ein Gemisch, im Wesentlichen aus der Tetrathionverbindung und Pentathionverbindung mit wenig Trithionverbindung bestehend. Dem entsprechend fing es bei etwa  $100^\circ$  an zu schmelzen, war aber vollständig erst bei etwa  $180^\circ$  verflüssigt.

Durch Ausziehen mit siedendem Benzin wurde nun zunächst aus dem Rohproducte — P — ein Product erhalten, welches bei etwa  $99^\circ$  sinterte und bei  $106^\circ$  schmolz. Dieses erwies sich als ein Gemenge von Tetrathionverbindung und Trithionverbindung, wie aus folgenden analytischen Daten sich ergibt.

- I. 0.2827 g Substanz gaben 0.4982 g Kohlendioxyd und 0.1230 g Wasser.  
 II. 0.2700 g Substanz gaben 0.4697 g Kohlendioxyd und 0.1020 g Wasser.  
 III. 0.2245 g Substanz gaben 0.5176 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden			Berechnet
	für $(C_7H_7SO_2)_2S_2$	I.	II.	III.	für $(C_7H_7SO_2)_2S$
C	44.92	48.0	47.4	—	49.12 pCt.
H	3.74	4.8	4.2	—	4.09 «
S	34.22	—	—	31.6	28.07 «
O	17.11	—	—	—	18.71 «
	<u>99.99</u>				<u>99.99 pCt.</u>

Bei nochmaligem Umkrystallisiren dieses Productes aus Benzin wurden Krystalle erhalten, die bei  $98^\circ$  anfangen zu sintern und bei  $109^\circ$  schmolzen, bis auf einen geringen Rest, der sich erst bei  $118^\circ$  verflüssigte. Diese Verbindung liess aus ihrer Lösung in heissem Alkohol beim Erkalten glatt bei  $133^\circ$  schmelzende Krystalle fallen, die aus der reinen Trithionverbindung bestanden. (s. unten).

Das Benzinunlösliche des Rohproductes — P —, welches bei etwa  $180^\circ$  schmolz, wurde nun in siedendem Eisessig aufgenommen und

dadurch ein Product erhalten, welches nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 180 — 182° schmolz. Dieses ist die reine Pentathionverbindung.

0.2440 g derselben gaben 0.3730 g Kohlendioxyd und 0.0797 g Wasser, entsprechend 41.69 pCt. Kohlenstoff und 3.63 pCt. Wasserstoff.

0.2283 g Substanz gaben 0.6578 g Baryumsulfat, entsprechend 39.6 pCt. Schwefel.

	Berechnet nach Formel $(C_7H_7SO_2)_2S_3$	Gefunden
C	41.38	41.69 pCt.
H	3.45	3.63 »
S	39.40	39.6 «
O	15.76	— «

Bei einem anderen Versuche, den wir unter Anwendung einer Lösung von Jod in Jodkalium anstellten, wurde das Reactionsproduct mit Aether behandelt. Was Aether ungelöst liess, war im Wesentlichen Pentathionverbindung, deren Schmelzpunkt bei etwa 180° lag.

	Gefunden		Berechnet
C	42.02	42.14	41.38 pCt.
H	3.88	3.92	3.45 »
S	38.54	»	39.40 »

Der ätherische Auszug gab, nachdem er zunächst ein bei ungefähr 180°, dann ein ungefähr bis 170° schmelzendes Product abgeschieden hatte, schliesslich aus der letzten Mutterlauge Krystalle, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther<sup>1)</sup> bei 95° anfangen zu sintern und bei 102° völlig geschmolzen waren. Sie bestanden aus der Tetrathionverbindung, welcher etwas Trithionverbindung beigemischt war.

0.2121 g der Substanz gaben 0.3608 Kohlendioxyd und 0.0827 Wasser.

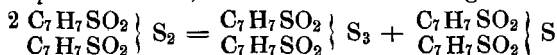
	Berechnet für Tetrathionverbindung	Gefunden	Berechnet für Trithionverbindung
C	44.92	46.4	49.12 pCt.
H	3.74	4.3	4.09 »

Bei einem letzten, wiederum unter Anwendung einer alkoholischen Jodlösung vorgenommenen Versuche endlich wurde ein Product erhalten, das bei 100° sinterte und nach und nach beim Erhitzen bis auf etwa 175° sich verflüssigte. Die hieraus sich ergebende Annahme, dass es ein Gemenge der drei Thioverbindungen mit vorherrschender Pentathionverbindung sei, fand dadurch ihre weitere Bestätigung, dass der in Petroläther unlösliche Theil des Productes, welcher die Haupt-

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Petroläthers lag zwischen 40—50°.

menge desselben ausmachte, nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig die charakteristischen, glatt bei 180—182° schmelzenden Krystalle der Pentathionverbindung lieferte und dass der in Petroläther lösliche Antheil des Rohproductes auf dem Wege der fractionirten Krystallisation sich in einen etwa bei 100° schmelzenden Theil (Tetrathionverbindung) und in einen solchen zerlegen liess, dessen Schmelzpunkt bei etwa 130° lag, der also wesentlich aus der Trithionverbindung bestand<sup>2)</sup>.

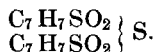
Spaltung der Tetrathionverbindung in Pentathionverbindung und Trithionverbindung. Die Tetrathionverbindung wird, wenn man sie lange genug in Lösungsmitteln von hinreichend hohem Siedepunkte erhitzt, im Sinne der Gleichung:



in Pentathionverbindung und Trithionverbindung zerlegt.

Einige Gramm der etwa bei 102° schmelzenden, nicht ganz einheitlichen Tetrathionverbindung wurden 1 Stunde lang am Rückflusskühler in Eisessig erhitzt. Beim Erkalten schieden sich anfangs wenige Krystalle aus, die die Form und auch den Schmelzpunkt (180°) der Pentathionverbindung zeigten. Die später sich ergebenden Krystalle erwiesen sich als zum grössten Theile aus der unveränderten Tetrathionverbindung bestehend. Diese wurden nun nochmals in Eisessig gelöst. Nachdem die Lösung wiederum etwa 3—4 Stunden erhitzt war, schied sie beim Erkalten reichliche Mengen von Pentathionverbindung aus. Das aus dem Rückstande der Mutterlauge von dieser Verbindung ausfallende Product erwies sich nach der Behandlung mit Aether als ein Gemenge von Trithion- und Pentathionverbindung. Der nicht bedeutende Rückstand der ätherischen Lösung bestand aus der unverändert gebliebenen Tetrathionverbindung. Es wird unten gezeigt werden, dass die Tetrathionverbindung des Benzols, nur viel leichter als die Toluolverbindung, die analoge Spaltung erfährt.

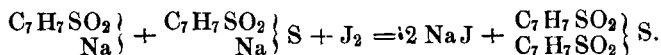
## II. Synthese der Trithionverbindung,



Die Trithionverbindung, das Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, entsteht leicht und unmittelbar, wenn man auf eine

<sup>1)</sup> Die Hoffnung, das Thiosalz mittelst Jod titrimetrisch zu bestimmen, musste natürlich fallen gelassen werden, nachdem sich herausgestellt hatte, dass der Vorgang des einheitlichen Charakters entbehrt. Vor dieser Erkenntnis angestellte Versuche ergaben übrigens, dass 244 g Salz statt 127 g Jod (d. i. die Menge, welche nach Gleichung:  $2(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SKa} + \text{H}_2\text{O}) + \text{J}_2 = (\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{S}_2 + 2\text{KaJ}$  erforderlich wäre) nur 117 g Jod benöthigten. Dabei ist allerdings zu bemerken, dass lange vor Vollendung des Processes Jod und Thiosalz neben einander scheinen existiren zu können.

wässrige Lösung äquimolecularer Mengen von toluolsulfinsaurem Kalium und toluolthiosulfonsaurem Kalium Jod einwirken lässt, nach Gleichung:



Zu einer wässrigen Lösung molecularer Mengen der genannten Salze wurde langsam eine Lösung von Jodjodkalium so lange hinzugefügt, bis keine Fällung mehr eintrat. Die abgeschiedene, harzige, braune, reichlich Jod enthaltende Masse wurde zerrieben, dann anfangs mit einer Lösung von Jodkalium, schliesslich mit Wasser gewaschen und das nunmehr fast weisse Product durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzin gereinigt. So wurden Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 133—134° lag. Diese Krystalle stellen die reine Trithionverbindung dar.

- I. 0.1700 g der Verbindung gaben 0.3426 Baryumsulfat, entsprechend 27.67 pCt. Schwefel.  
 II. 0.1750 g gaben 0.3135 Kohlendioxyd und 0.0770 Wasser, entsprechend 48.8 pCt. Kohlenstoff und 4.8 pCt. Wasserstoff.  
 III. 0.1619 g gaben 0.3280 Baryumsulfat, entsprechend 27.83 pCt. Schwefel.

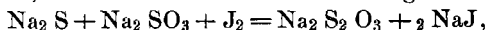
	Berechnet	Gefunden			pCt.
	für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{S}$	I.	II.	III.	
C	49.12	—	48.8	—	
H	4.09	—	4.8	—	»
S	28.07	27.67	—	27.83	»
O	18.71	—	—	—	»
	99.99				

Bei einem zweiten Versuche verlief der Process nicht so einheitlich wie bei dem eben erörterten und unter denselben äusseren Bedingungen angestellten Versuche, und bestand das Product nicht allein aus Trithionverbindung, sondern es enthielt auch etwas der Tetrathionverbindung, auffallender Weise aber keine, beiläufig bei 180° schmelzende, Pentathionverbindung. Das ergiebt sich aus Nachstehendem. Das Product wurde vier Mal mit siedendem Benzin ausgezogen. Die Krystalle, welche sich aus dem ersten Auszuge ausgeschieden, sinterten bei 99° und waren bei ungefähr 115° völlig geschmolzen. Die Krystalle aus dem zweiten Auszuge sinterten ebenfalls bei 99° und waren bis auf einen geringen Rest, der erst bis etwa 130° sich verflüssigte, bei 115° geschmolzen. Die Krystalle des dritten wie des vierten Auszuges sinterten erst über 120° und verflüssigten sich wesentlich zwischen 133—134°. Aus den ersten beiden Benzinauszügen schieden sich auch Krystalle von Schwefel aus. Was Benzin ungelöst liess, wurde nun in siedendem Eisessig aufgenommen. Die Lösung schied zunächst Krystalle ab, die gegen 130°

schmolzen, dann solche, deren Schmelzpunkt bei  $134^{\circ}$  lag, und endlich ein Product, welches bei nochmaliger Aufnahme in Eisessig Krystalle vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  und demnächst solche vom Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  lieferte.

### III. Einwirkung von Jod auf ein Gemenge äquimolecularer Mengen von toluolsulfinsaurem Natrium und Schwefelnatrium.

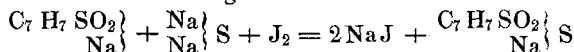
In einer wichtigen Abhandlung: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren<sup>1)</sup>, erwähnt W. Spring u. A. unter der Ueberschrift: Synthesen und Spaltungen der Polythionsäuren, die Entstehung von Natriumthiosulfat durch Einwirkung von Jod auf eine Lösung, welche äquivalente Mengen von Schwefelnatrium und schwefligsaures Natrium enthält, unter Hinweis auf die Gleichung:



und nachdem er zuvor Folgendes gesagt hat:

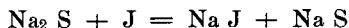
»Man weiss schon sehr lange, dass durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze tetrathionsaure Salze entstehen. Dabei treten, wie man wohl mit Recht annimmt, die Reste von zwei Molekülen des unterschwefligsauren Salzes unter Bindung von Schwefel zusammen. In ganz entsprechender Weise wird Schwefelkalium durch Jod in Zweifach-Schwefelkalium übergeführt. Nach diesen Erfahrungen durfte man erwarten, dass ein Gemenge von zwei verschiedenen schwefelhaltigen Salzen bei Behandlung mit Jod ebenfalls zur synthetischen Bildung polythionsaurer Salze Veranlassung geben würde.«

Hiernach lag es nahe, zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Schwefelnatrium und Toluolsulfinsäuresalz, im Sinne der Gleichung:

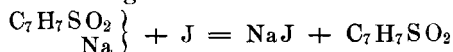


zunächst Thiosulfonsäuresalz und aus diesem dann durch weitere Einwirkung von Jod die Reihe der oben beschriebenen Thioanhydride erzeugt werden könne.

Die bezüglichen Versuche, über welche nunmehr berichtet werden soll, haben die Richtigkeit der Vermuthung dargethan. Sie beweisen, dass zunächst aus den beiden Salzen durch das Agens Thiosulfat sich bildet, welches dann der weiteren Einwirkung des Jods anheimfällt, zeigen aber auch, dass dieses Thiosulfat keineswegs das Product der Addition des aus dem Schwefelnatrium nach Gleichung:



sich ergebenden einwerthigen Restes mit dem nach Gleichung:



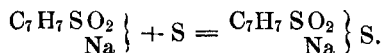
<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1157.



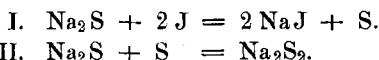
aus dem Sulbinsäuresalze entstehenden und ebenfalls einwerthigen Reste darstellt, vielmehr nur als das Product der Vereinigung des intact bleibenden Sulbinsäuresalzes mit dem Schwefel angesehen werden kann, der nach Gleichung:



aus dem Natriumsulfid, worauf zunächst das Jod einwirkt, eliminiert wird:



In ganz analoger Weise hat man sich unseren Beobachtungen gegenüber und entgegen der beregten Auffassung von W. Spring den Vorgang bei Bildung von Thiosulfat aus Sulfit und Sulfid mittelst Jods, sowie die Bildung von Zweifach-Schwefelnatrium aus Natriummonosulfid und Jod zu denken. Eine Synthese des Thiosulfats durch Zusammentritt der beiden, wie Spring annimmt, durch das Jod aus den componirenden Salzen zunächst ausgelöst werdenden einwerthigen Reste:  $\text{NaS}$  und  $\text{NaSO}_3$  findet keineswegs statt, vielmehr bleibt das Sulfit unverändert und geht lediglich durch Aufnahme des aus dem Schwefelmetall durch das Jod in Freiheit gesetzten Schwefels in Thiosulfat über, wie auf ganz analoge Weise eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium in eine solche von Zweifach-Schwefelnatrium durch Jod verwandelt wird:



Zu einer wässrigen Lösung äquimolecularer Mengen von Natriumsulfid und toluolsulbinsäurem Natrium wurde in kleinen Antheilen eine alkoholische Lösung von Jod gefügt, bis der jedesmal entstehende gelbliche Niederschlag auch bei gelindem Erwärmen sich nicht mehr löst, zum Beweis dafür, dass er nicht mehr aus Schwefel bestand, sondern aus Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren, den Producten der weiteren Einwirkung von Jod auf das zunächst entstandene thiosulfonsaure Salz. Zur Nachweisung desselben wurde die Lösung nach Beseitigung des Ungelösten eingedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und die daraus sich ergebenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. So resultirte ein Salz von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des toluolthiosulfonsauren Natriums.

0.1523 g des bei  $120^\circ$  getrockneten Salzes gaben 0.0517 g Natriumsulfat, entsprechend 10.99 pCt. Natrium,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SNa}$  verlangt 10.95 pCt. Natrium.

Zur weiteren Identificirung des Salzes wurde dasselbe mit Bromäthyl esterificirt. So wurde eine Verbindung erhalten, welche alle Eigenschaften des Aethyläthers der Paratoluolthiosulfonsäure (Aethyl-

tolyldisulfoxyd) besass, z. B. wie dieser beim Verseifen mit Kalilauge Aethylidisulfid und toluolsulfinsaures Kalium lieferte<sup>1)</sup>.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Lösung der Salze mit soviel Jodlösung versetzt, als erforderlich war, um alles Thiosalz in Thiosulfonsäureanhydride zu verwandeln. Das so erhaltene Product gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei Schwefel ungelöst blieb, und demnächst aus Benzin, bei 134° schmelzende Krystalle der Trithionverbindung.

0.2065 g desselben gaben 0.3700 g Kohlendioxyd und 0.0750 g Wasser, entsprechend 48.89 pCt. Kohlenstoff und 4.03 pCt. Wasserstoff.

$(C_7H_7SO_2)_2S$  verlangt 49.12 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff.

Bei einem letzten Versuche wurde wiederum ein bei 134° schmelzender Körper erhalten, welcher die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des Thioanhydrids der Toluolthiosulfonsäure zeigte.

0.1610 g der schliesslich aus Eisessig umkrystallisirten Verbindung gaben 0.2947 g Kohlendioxyd und 0.0640 g Wasser, entsprechend 49.9 pCt. Kohlenstoff und 4.42 pCt. Wasserstoff.

$(C_7H_7SO_2)_2S$  verlangt 49.12 pCt. Kohlenstoff und 4.09 pCt. Wasserstoff.

Auch bei diesem Versuche war freier Schwefel gebildet worden.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der Process der Einwirkung des Jods auf das Gemenge von Schwefelalkalimetall und Sulfinsauresalz in der Eingangs dieses Kapitels behaupteten Weise vor sich geht. Ebenso lässt sich leicht darthun, dass in analoger Weise die Bildung von Thiosulfat aus Sulfit und Schwefelalkalimetall mittelst Jod und die Ueberführung von Einfachschwefelnatrium in Disulfid durch dasselbe Agens von Statten geht.

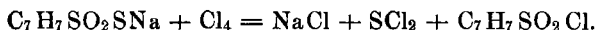
Versetzt man nämlich eine wässrige Lösung von äquimolecularen Mengen jener beiden Salze mit noch so geringen Mengen einer alkoholischen Lösung von Jod oder einer wässrigen Lösung von Jodjodkalium, so entsteht jedesmal eine Abscheidung von Schwefel, die erst nach einiger Zeit, namentlich wenn man tüchtig schüttelt oder gelinde erwärmt, wieder verschwindet, und dieselbe Erscheinung zeigt sich auf Zusatz der geringsten Menge Jodlösung zu einer Lösung von Schwefelnatrium, so dass also auch hier der Vorgang in zwei scharf von einander getrennten Phasen stattfindet und demnach die Spring'sche Deutung ausgeschlossen ist.

#### IV. Verhalten des toluolthiosulfonsauren Kaliums gegen Chlor.

Die Einwirkung des Chlors auf das Thiosalz ist bis zu einem gewissen Grade analog der des Jods, es entstehen je nach den Um-

<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto & A. Rössing, die Producte der Verseifung der Thio sulfonsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

ständen in wechselnden Mengen und Mengenverhältnissen Thioanhydride von Thiosulfonsäuren, daneben aber bildet sich unter Abspaltung von Schwefel, anfangs wohl als Chlorschwefel, schliesslich als Schwefelsäure, welche stets in namhafter Menge neben Toluolsulfonsäure in dem wässrigen Filtrate von dem unlöslichen Reactionsproducte nachgewiesen werden konnte, Toluolsulfonchlorid:



25 g des Thiosulfonsäuresalzes wurden, in Wasser gelöst, der Einwirkung eines langsamen Chlorstromes ausgesetzt. Es schieden sich sofort anfangs festweiche, bald krystallinisch werdende Massen aus, unter Sauerwerden der Flüssigkeit. Als die Lösung, welche von Zeit zu Zeit mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde, auf das Chlor nicht mehr reagierte, wurde das unlösliche Reactionsproduct, dessen Menge etwa 18 g betrug und welches bei etwa 100° anfang zu schmelzen, aber erst bei etwa 180° vollständig geschmolzen war, mit Aether behandelt. Das Aetherunlösliche, etwa 12 g betragend, bestand im Wesentlichen aus der Pentathionverbindung. Es lieferte beim Umkrystallisiren aus heissem Eisessig die für diese Verbindung charakteristischen und bei 182° schmelzenden Krystalle. Die ätherische Lösung gab bei fraktionirter Krystallisation anfangs zwischen 100—160°, grösstentheils aber über 140° schmelzende Krystalle, dann aus der Mutterlauge ein Product, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in 3 Theile zerlegt werden konnte, von welchen der eine bei 95—172°, der andere bei 125—160°, der letzte bei 170—180° schmolz. Die Mutterlauge der letzten Krystallisation hinterliess eine dickölige Masse, welche auf Hineinbringen eines Krystalles von Toluolsulfonsäureäthyläther sofort erstarrte und wesentlich aus dieser Verbindung (Schmelzpunkt 33°) bestand, z. B. bei der Verseifung mit Ammoniak ein Amid von allen Eigenschaften des *p*-Toluolsulfonsäureamids (Schmelzpunkt 137°) lieferte.

Bei einem zweiten, unter Anwendung von 15 g des toluolthiosulfonsauren Salzes angestellten Versuche enthielt das wasserunlösliche Reactionsproduct 7 g von in Aether nicht Löslichem. Dieses bestand nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig wesentlich wieder aus etwas über 180° schmelzender Pentathionverbindung. Der Rückstand der Lösung, die sich beim Behandeln des Rohproductes mit Aether ergab, wurde unmittelbar mit heissem Ammoniak behandelt. Die dadurch erhaltene Lösung lieferte beim Erkalten reichliche Mengen von bei 137° schmelzendem Toluolsulfonamid, wodurch ein weiterer Beweis für das Vorkommen von Toluolsulfonchlorid unter den Reactionsproducten geliefert ist.

IV. Krystallographisches über die Thioanhydride  
der Toluolreihe<sup>1)</sup>.

Thioanhydrid der Paratoluolthiosulfonsäure,  
(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S.

Krystalssystem monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.8289 : 1 : 3.2212.$$

$$\beta = 60^{\circ} 7'.$$

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ .

$$(001) : (100) = 60^{\circ} 7'$$

$$(001) : (011) = 70^{\circ} 18'$$

$$(001) : (111) = 62^{\circ} 7'.$$

Die Krystalle, welche aus toluolsulfinsaurem Salz und Schwefelnatrium mittelst Jod erhalten wurden, sind weisse, nach der Basis tafelartige und nach der b-Axe langgestreckte Krystalle; die aus Toluolsulfinsäure- und Toluolthiosulfonsäuresalz mittelst Jod dargestellten hingegen bilden farblose, durchsichtige, dünne Tafeln nach der Basis.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene. Durch  $\{001\}$  tritt eine optische Axe heraus. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

Pentathionverbindung des Toluols: (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Aus einer heissen Lösung in Essigäther beim Erkalten erhaltene, sehr kleine, lebhaft demantglänzende, spitzpyramidale Krystalle, gebildet durch eine tetragonale Pyramide erster Ordnung  $\{111\}$ , zu welcher sich manchmal eine andere  $\{112\}$  gesellt.

$$a : b : c = 1 : 1 : 2.732, \text{ berechnet aus: } (111) : (111) = 86^{\circ} 24'.$$

Die Flächen der Pyramiden sind fast immer gestreift oder auch treppenförmig durch das alternirende Auftreten der oberen und unteren Flächen derselben.

Obwohl die Messungen für das tetragonale System sprechen, könnten doch die Krystalle auch rhombisch sein und einer der sogenannten »Formes limites« angehören. Die Entscheidung darüber

<sup>1)</sup> Die krystallographische Untersuchung der in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Verbindungen hat auf den Wunsch des Einen von uns bereitwilligst Herr Dr. Luigi Brugnatelli am Mineralogischen Institut der Universität Pavia ausgeführt, wofür ihm auch an dieser Stelle wärmster Dank ausgesprochen werden soll. Die von ihm uns gewordenen bezüglichen Mittheilungen werden thunlichst wörtlich wiedergegeben werden.

würde nur eine ausführliche optische Untersuchung geben, was im vorliegenden Falle wegen der Kleinheit der Krystalle nicht möglich ist. Ich konnte nur beobachten, dass die Auslöschung parallel der krystallographischen Axe geschieht und dass auf den Pyramidenflächen kein Axenaustritt stattfindet. Es ist sehr interessant, dass der Werth der c-Axe dieser Verbindung sehr nahe ist dem der a-Axe der Trithionverbindung des Toluols, wie der gleichen des Benzols<sup>1)</sup>. Es wäre also rathsam, bei diesen letzten die a- und c-Axen zu wechseln; dann wäre:

Trithionverbindung des Toluols. Monosymm.

$$a : b : c = 3.2212 : 1 : 2.8289 \quad \beta = 60^{\circ} 7'.$$

Pentathionverbindung des Toluols. Tetragonal.

$$a : b : c = 1 : 1 : 2.732.$$

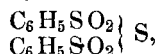
Trithionverbindung des Benzols. Monosymm.

$$a : b : c = 2.8280 : 1 : 2.832 \quad \beta = 67^{\circ} 6'.$$

### B. Versuche mit Benzolthiosulfonsäuresalz.

#### I. Einwirkung von Jod auf benzolthiosulfonsaures Kalium.

Zu einer wässrigen Lösung einer beliebigen Menge von benzolthiosulfonsaurem Kalium wurde langsam soviel einer etwa 10 procentigen Lösung von Jod in Alkohol gegeben, bis keine Fällung mehr eintrat. Das Product, anfangs ein etwas harziger, dann weisser, krystallinischer Körper, wurde nun nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und zunächst mit Petroläther, hierauf mit Benzin bei Siedhitze ausgezogen. Was ungelöst blieb, wurde in siedendem Eisessig aufgenommen. Die so resultirenden, bei 133—134° schmelzenden, schön ausgebildeten Krystalle bestanden aus der reinen Trithionverbindung, dem Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure:



wie die nachstehenden analytischen Daten zeigen:

0.1802 g der Verbindung gaben 0.3024 Kohlendioxyd und 0.0555 Wasser, entsprechend 45.76 pCt. Kohlenstoff und 3.44 pCt. Wasserstoff.

0.1951 g derselben gaben 0.4263 Baryumsulfat, entsprechend 30.01 pCt. Schwefel.

	Berechnet nach Formel (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S	Gefunden
C	45.86	45.76 pCt.
H	3.18	3.44 »
S	30.57	30.01 »
O	20.38	— »
	<hr/> 99.99	

<sup>1)</sup> Siehe unten.

Was Petroläther und Benzin von dem Rohproducte aufgenommen hatten, darf im Wesentlichen als ein Gemenge von Tetrathionverbindung (Schmelzpunkt 77—78°) und Pentathionverbindung (Schmelzpunkt 101—102°) angesehen werden. Der bereits in Angriff genommene Versuch, diese durch fractionirte Krystallisation aus geeigneten Lösungsmitteln aus dem Gemenge zu isoliren, um ihre Eigenschaften festzustellen, wurde nicht durchgeführt, nachdem es gelungen war, die genannten Verbindungen auf einem anderen, unten zu erörternden Wege im Zustande völliger Reinheit zu erhalten.

Bei einem zweiten Versuche wurde das in Wasser unlösliche Reactionsproduct in Alkohol aufgenommen. Der Schmelzpunkt der aus der Lösung bei fractionirter Krystallisation sich ergebenden Producte zeigte, dass auch hier ein Gemenge der drei Polythionverbindungen vorlag. Es enthielt z. B. ein etwa bei 130° schmelzender Antheil 44.1 pCt. Kohlenstoff, bestand demnach vorwiegend aus der Trithionverbindung, welche 45.9 pCt. Kohlenstoff und 3.2 pCt. Wasserstoff verlangt.

Wie unter den Producten der Einwirkung von Jod auf das Salz der Thiotoluolverbindung, so konnten auch unter denen der Einwirkung von Jod auf die entsprechende Benzolverbindung immer Schwefelsäure und freier Schwefel nachgewiesen werden. Benzolsulfonsäuresalz entstand nur in ganz untergeordneter Menge.

## II. Einwirkung von Chlor auf benzolthiosulfonsaures Kalium.

Eine wässrige Lösung von benzolthiosulfonsaurem Salz wurde ganz wie bei den entsprechenden Versuchen mit toluolthiosulfonsaurem Kalium, mit Chlor behandelt, das starre Reactionsproduct, welches nur schwach nach Benzolsulfonchlorid roch, mit Aether geschüttelt, wodurch es etwa zur Hälfte in Lösung ging. Der Rückstand dieser Ausschüttelung gab, in Alkohol aufgenommen, zunächst Krystalle, die glatt zwischen 76 und 77° schmolzen und schliesslich ein Product — P — das bei 110—115° grösstentheils schmolz, völlig aber erst bei etwa 123° geschmolzen war.

Die bei 76—77° schmelzenden blättrigen Krystalle bestanden aus der reinen Tetrathionverbindung, dem Thioanhydrid der Benzolsulfthiosulfonsäure:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \end{array} \right\} \text{S}_2$ , wie die nachstehende Analyse beweist:

0.3004 g derselben gaben 0.4530 Kohlendioxyd und 0.0814 Wasser, entsprechend 41.12 pCt. Kohlenstoff und 3.01 pCt. Wasserstoff.

0.2483 g derselben gaben 0.6753 Baryumsulfat, entsprechend 37.48 pCt. Schwefel.

Berechnet nach Formel $(C_6H_5SO_2)_2S_2$	Gefunden
C     41.62	41.12 pCt.
H     2.89	3.01 »
S     36.99	37.48 »
O     18.49	— »
99.99	

Das in Aether nicht eingegangene Product war in heissem Eisessig unter Hinterlassung von Schwefel löslich. Die Lösung lieferte zunächst Krystalle, welche nach Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zur Beseitigung von beigemengtem Schwefel zwischen 106 und 115° schmolzen, dann solche, die bei 70° etwa sinterten und bei 95° völlig geschmolzen waren, und schliesslich ein Product, das gegen 80° anfang zu sintern und gegen 109° völlig flüssig war, hiernach im wesentlichen als ein Gemenge der Tetraverbindung mit der bei 101—102° schmelzenden Pentathionverbindung (s. unten) angesehen werden darf. In der von den Thiosulfonsäureanhydriden abgegangenen Flüssigkeit war ausser Schwefelsäuresalz auch eine reichliche Menge von benzolsulfonsaurem Kalium enthalten (nachgewiesen durch Ueberführung in obiges Chlorid und demnächst in das bei 148° schmelzende Amid).

Als nun, um für die krystallographische Untersuchung gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, die oben beschriebene bei 76—77° schmelzende, reine Tetrathionverbindung in heissem Eisessig aufgenommen wurde, fand Hr. Brugnatelli, dass die aus der Lösung zuerst ausfallenden Krystalle —K— des einheitlichen Charakters entbehrten, aus zwei mit verschiedenen Kennzeichen ausgestatteten Körpern bestanden, aus sehr dünnen, glasglänzenden, durchsichtigen und bättrigen Krystallen, die sich durch ihren Schmelzpunkt (77°) als unverändert gebliebene Tetrathionverbindung zu erkennen gaben, und Krystallen von ganz gleichem Aussehen wie diejenigen der Pentathionverbindung des Toluols; Von diesen muthmaasste Hr. Brugnatelli deshalb, dass sie die Pentathionverbindung des Benzols seien, zumal sie sich mit der entsprechenden Toluolverbindung als isomorph erwiesen<sup>1)</sup>. Aus diesem Antheile des Gemisches, der bei 78° anfang zu schmelzen, aber erst bei etwa 120° völlig geschmolzen war und demnach keine einheitliche Verbindung darstellen konnte, gelang es nun Brugnatelli, durch Umkrystallisiren aus Essigäther die reine Pentathionver-

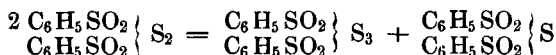
<sup>1)</sup> Für die Annahme, dass hier ein solches Gemisch vorlag, spricht auch die elementare Zusammensetzung desselben. Es enthielt 40.4 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff. Die Tetrathionverbindung verlangt 41.6 pCt. Kohlenstoff und 2.9 pCt. Wasserstoff, die Pentaverbindung 38.1 pCt. Kohlenstoff und 2.7 pCt. Wasserstoff.

bindung, das Thioanhydrid der Benzoldisulfthiosulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\} \text{S}_3$  leicht zu isoliren. Die zunächst aus der Lösung in Essigäther ausfallenden Krystalle, die bis auf einen sehr geringen, bis  $110^\circ$  schmelzenden Rest zwischen  $101$  und  $102^\circ$  sich verflüssigten, waren, wie die nachstehenden analytischen Daten unzweifelhaft darthun, die Pentathionverbindung.

0.2341 g der Verbindung gaben 0.3272 Kohlendioxyd und 0.0610 Wasser, entsprechend 38.1 pCt. Kohlenstoff und 2.89 pCt. Wasserstoff.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{S}_3$	Gefunden
C	38.09	38.1 pCt
H	2.65	2.89 »
S	42.33	— »
O	16.93	— »
	100.00	

Hiernach ist nur anzunehmen, dass sich die Tetrathionverbindung beim Umkrystallisiren aus Eisessig theilweise nach Gleichung:



in Pentathionverbindung und Trithionverbindung gespalten hatte. Leider ging die Mutterlauge von K (s. oben) verloren, in welcher die Hauptmenge der bei der Spaltung entstandenen Trithionverbindung enthalten gewesen sein musste, aber es zeigte der zu 40.7 pCt. gefundene Schwefelgehalt der oben mit P bezeichneten Fraction aus Alkohol, im Verein mit seinem Schmelzpunkt ( $110 - 123^\circ$ ), dass das in Aether Lösliche des ursprünglichen Reactionsproductes mindestens nach seiner Aufnahme in Alkohol Trithionverbindung enthielt. Diese erfordert 30.6 pCt., die Pentathionverbindung hingegen 42.33 pCt. Schwefel. Es ist bemerkenswerth, dass sich die Spaltung der Tetrathionverbindung des Benzols in Pentathionverbindung und Trithionverbindung leichter vollzieht, als die der entsprechenden Toluolverbindung, die anhaltend in Eisessig erhitzt werden musste, um grösstentheils in Penta- und Trithionverbindung zerlegt zu werden (s. oben).

Die weiteren Versuche der Einwirkung von Chlor auf benzoldisulfthiosulfonsaures Kalium in wässriger Lösung zeigten, dass der Process durch geringfügige, nicht näher zu bezeichnende Umstände in nicht geringem Grade beeinflusst wird. So wurde z. B. bei zwei Versuchen keine Spur der Tetraverbindung erhalten, nur Pentathionverbindung und Trithionverbindung, was von Neuem auf die leichte Spaltbarkeit der doch bestimmt auch hier zunächst entstehenden Tetrathionverbindung hindeutet. Dafür resultirte aber bei diesen Versuchen eine wesentliche Menge Benzolsulfonchlorid und dementsprechend auch



eine grössere Menge von Schwefelsäure und sulfonsaurem Salz. Das Sulfonsäurechlorid blieb aus der letzten Mutterlauge des ätherischen Auszuges des Reactionsproductes ölig zurück und konnte leicht durch Ueberführung in das bei  $148^{\circ}$  schmelzende Amid constatirt werden. Bei einem der in Rede stehenden Versuche war die Ausbeute an wasserunlöslichen Producten eine auffallend geringe, betrug nur etwa 10 g aus 50 g Thiosalz. Bei einem letzten Versuche endlich, bei welchem die Lösung des Thiosalzes während der Behandlung mit Chlor in Eis gekühlt wurde, betrug die Ausbeute an starrem, wasserunlöslichen Producte etwa 25 g. Dieses war nur zum geringsten Theile in Aether löslich und bestand fast ganz aus bei  $128$ — $132^{\circ}$  schmelzender Trithionverbindung mit ganz geringer Beimengung von Tetrathionverbindung. Pentathionverbindung war nicht vorhanden, sie war durch das Chlor zu Tetrathionverbindung oder noch weiter zu Benzolsulfonchlorid, welches in reichlicher Menge nachgewiesen wurde, »abgebaut« worden. Auch Schwefelsäure und Sulfonsäure waren natürlich in entsprechender Menge gebildet. Da bei diesem Versuche nur so lange Chlor eingeleitet wurde, als dadurch eine Fällung eintrat, so ist nur anzunehmen, dass schon, bevor alles Thiosalz zersetzt ist, unter Umständen jener Abbau der Pentathionverbindung eintreten kann, wonach die hier in Betracht kommenden Prozesse nicht nach einander, sondern neben einander sich vollziehen.

### III. Krystallographisches über die Thioanhydride der Benzolreihe.

Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure,  $(C_6H_5SO_2)_2S$ .

Weisse, halbdurchsichtige, nach der b-Axe langgestreckte Krystalle.

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 2.8320 : 1 : 2.8280.$$

$$\beta = 67^{\circ} 6'.$$

Beobachtete Formen:

$$\{001\}, \{100\}, \{011\}, \{111\}, \{\bar{1}11\}.$$

$$(001) : (100) = 67^{\circ} 6'$$

$$(001) : (011) = 69^{\circ} 0'$$

$$(100) : (111) = 63^{\circ} 20'.$$

Es wurde keine Spaltbarkeit beobachtet.

Optische Axenebene parallel der Symmetrieebene.

Es ist sehr interessant, dass diese Verbindung mit der entsprechenden Trithionverbindung vom Toluol die grösste Analogie hinsichtlich der Ausbildung ihrer Formen zeigt. Der Vergleich der krystallo-

graphischen Constanten der beiden Verbindungen ist auch sehr wichtig, da bei denselben die Axe  $a$  gleich ist. In der That hat man:

Benzolverbindung:  $a : b : c = 2.8289 : 1 : 3.2212$ .  $\beta = 60^\circ 7'$ .

Toluolverbindung:  $a : b : c = 2.8320 : 1 : 2.8280$ .  $\beta = 67^\circ 6'$ .

**Tetrathionverbindung des Benzols,  $(C_6H_5SO_2)_2S_2$ .**

Sehr dünne, glasglänzende, durchsichtige, blättrige Krystalle.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 2.2740 : 1 : 1.7425$ .

$\beta = 61^\circ 30'$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ .

$(100) : (001) = 61^\circ 30'$

$(\bar{0}01) : (\bar{1}11) = 69^\circ 14'$

$(100) : (111) = 80^\circ 42'$ .

Ebene der optischen Axen parallel  $\{010\}$ . Durch  $\{001\}$  tritt eine Axe heraus. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

**Pentathionverbindung des Benzols,  $(C_6H_5SO_2)_3S_3$ .**

Durchsichtige, glasglänzende Krystalle von pyramidalem Habitus.

Krystallsystem: tetragonal mit trapezoëdrischer Hemiëdrie.

$a : b : c = 1 : 1 : 2.404$ ,

berechnet aus:

$(111) : (\bar{1}11) = 85^\circ 26'$ .

Beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{112\}$ .

Der Charakter der Hemiëdrie wurde durch die Beobachtung der Circular-Polarisation bestimmt. Alle untersuchten Krystalle waren rechtsdrehend. Doppelbrechung negativ:  $\omega = 1.7201$ .  $\varepsilon = 1.7077$ .

Da diese Verbindung mit der entsprechenden des Toluols isomorph ist, so kann man annehmen, dass auch diese letztere circularpolarisirend sei. Wegen der Kleinheit der Krystalle konnte aber ein experimenteller Beweis dafür nicht ausgeführt werden.

### C. Verhalten der Thioanhydride gegen verschiedene Agentien.

Das Wenige, zum Theil noch Fragmentarische, was wir in dieser Beziehung bislang ermittelt haben, möge im Nachstehenden kurz zusammengestellt werden.

Die beschriebenen Thioverbindungen lösen sich sämmtlich leicht in wässriger Kalilauge bei gelindem Erwärmen, ebenso in einer wässrigen Lösung von Schwefelkalium zu Flüssigkeiten, welche

auf Zusatz von Salzsäure Schwefel fallen lassen und dann Sulfinsäuren enthalten, sehr wahrscheinlich in Folge ihres Gehaltes an Thiosulfonsäuren, die sich bekanntlich leicht in Schwefel und Sulfinsäuren zerlegen. Ob in den auf angegebene Weise aus den Tetra- und Pentathionverbindungen, welche (s. oben) als Thioanhydride von einfach bzw. zweifach geschwefelten Thiosulfonsäuren aufgefasst werden können, entstehenden Lösungen Salze von Sulfthiosulfonsäuren bzw. Disulfthiosulfonsäuren vorkommen und ob diese daraus sich isoliren lassen, ob vielleicht auch andere, z. B. Alkylderivate dieser in freiem Zustande muthmasslich äusserst unbeständigen Verbindungen darstellbar sind, das sind Fragen, die erst durch weitere Versuche, welche wir uns vorbehalten, ihre Erledigung finden können. Wir erwähnen noch, dass bei Behandlung der Pentathionverbindung des Toluols mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium in der Kälte der geringe nicht in Lösung gegangene Theil, nach seinem Schmelzpunkte zu urtheilen, wesentlich aus der Trithionverbindung bestand, die unter den obwaltenden Umständen nur auf dem Wege der Entschwefelung aus der Pentathionverbindung entstanden sein konnte.

Auch bei Behandlung der Pentathionverbindung des Toluols mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre bei  $100^{\circ}$  schied sich Schwefel ab und resultirte eine Flüssigkeit, die sich wie das Ammonsalz der Thiosulfonsäure verhielt.

Durch nascenten Wasserstoff in saurer Lösung werden sämtliche Thioanhydride unter Bildung von Benzol- bzw. Toluolsulphydrat reducirt.

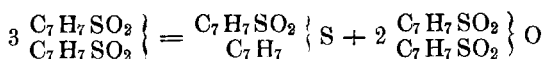
Moleculares Silber entschwefelte die Pentathionverbindung des Toluols unter Bildung von Toluoldisulfoxyd und Toluolsulfonsäure. 5 g der Pentathionverbindung wurden in Eisessig gelöst mit einem grossen Ueberschuss von reinem molecularem Silber 2 Tage am Rückflusskühler erhitzt. Das dunkel gefärbte Filtrat von dem reichliche Mengen Schwefelsilber enthaltenden metallischen Silber hinterliess beim Eindunsten einen dunklen, mit Krystallen durchsetzten Syrup —S—, ein Gemenge von Toluoldisulfoxyd und Sulfonsäure. Die daraus isolirten Krystalle zeigten nach gehöriger Reinigung den Schmelzpunkt ( $77$  bis  $78^{\circ}$ ) und auch die sonstigen Eigenschaften des Disulfoxyds.

0.1302 g des aus dem Wasserlöslichen von Schwefel dargestellten und bei  $150^{\circ}$  getrockneten Baryumsalzes gaben 0.063 Baryumsulfat, entsprechend 28.62 pCt. Baryum, Toluolsulfonsaures Baryum verlangt 28.6 pCt. Baryum.

Das aus dem Baryumsalze dargestellte Chlorid konnte durch Ammoniak in ein bei  $136$ — $137^{\circ}$  schmelzendes Amid verwandelt werden. Der Schmelzpunkt des Paratoluolsulfonamids liegt bei  $137^{\circ}$ .

Hiernach kann man wohl annehmen, dass die Pentathionverbindung zunächst durch das moleculare Silber unter Abgabe von 3 Atomen

Schwefel in eine intermediäre Verbindung,  $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \\ \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 \end{matrix} \right\}$  übergeht, dass diese aber sofort weiter nach Gleichung:



in Disulfoxyd und Sulfonsäureanhydrid zerfällt, wovon letzteres dann in Sulfonsäure sich verwandelt, ähnlich wie aus dem Toluolsulfonjodid durch Jodentziehung mittelst molecularen Silbers muthmaasslich zunächst jene intermediäre Verbindung hervorgeht und sich weiter in die genannten Verbindungen spaltet<sup>1)</sup>.

Diesen Versuchsergebnissen gegenüber ist wohl die Annahme gestattet, dass auch die Trithion- und Tetrathionverbindungen durch moleculares Silber Entschwefelung unter Bildung von Disulfoxyden und Sulfonsäuren erleiden würden.

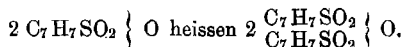
Endlich möge noch erwähnt werden, dass alle in Rede stehenden Thioanhydride beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abspaltung von Schwefel die bekannte indigblaue Sulfinsäure-reaction geben.

#### D. Verhalten des Jods gegen ein Gemenge von äthylsulfinsaurem Natrium und Schwefelnatrium.

Die oben unter A III mitgetheilten Versuche veranlassten uns, auch das Verhalten des Jods gegen ein Gemenge von Natriumsulfid und Natriumsalz einer der Reihe der aliphatischen Verbindungen angehörenden Sulfinsäure — der Aethylsulfinsäure — in den Bereich der Untersuchung hineinzuziehen, um zu entscheiden, ob auch hier zunächst die Bildung von Thiosalz und dann von Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren stattfindet.

Eine wässrige Lösung äquimolecularer Mengen von Schwefelnatrium und äthylsulfinsaurem Natrium wurde in kleinen Antheilen mit einer alkoholischen Lösung von Jod bis zum geringen Ueberschuss versetzt, wobei jedesmal zunächst Abscheidung von Schwefel stattfand der dann sich unschwer löste. Die so resultirende, völlig klare und schwach sauer reagirende Flüssigkeit gab an Aether ausser einer kleinen Menge Jod kaum etwas ab und stellte im Wesentlichen eine Lösung von äthylthiosulfinsaurem Natrium dar, die dem Verdunstungsrückstande durch absoluten Alkohol entzogen werden konnte. Das

<sup>1)</sup> Vergl. R. Otto u. J. Tröger: Jodide aromatischer Sulfonsäuren. Diese Ber. XXIV, 478. Auf S. 484 dieser Abhandlung muss es in der zweiten Gleichung statt:



Salz, welches leicht in Wasser löslich war, gab beim Behandeln mit Zink und Salzsäure Aethylmercaptan. Die wässrige Lösung, mit Salzsäure versetzt, schied reichlich Schwefel ab und enthielt nach Entfernung desselben nur noch Sulfinsäure. Hiernach war der Process wesentlich bei der Bildung der Thiosulfonsäure stehen geblieben. Es mag hier daran erinnert werden, dass es uns auch nicht hat gelingen wollen (a. a. O.), das Jodid einer aliphatischen Sulfonsäure (der Aethylsulfonsäure) durch Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz der entsprechenden Sulfinsäure darzustellen.

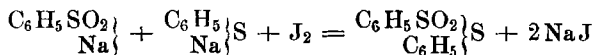
### 192. Robert Otto und Julius Tröger:

#### Ueber die Einwirkung von Jod auf benzolsulfinsaures Natrium bei Gegenwart von Mercaptanen.

[Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

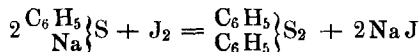
(Eingegangen am 11. April.)

Die in der vorstehenden Abhandlung erwähnten Versuche der Synthese von Thioanhydriden von Thiosulfonsäuren aus Alkalisalzen dieser Säuren und von Sulfinsäuren mittelst Jod legten den Gedanken nahe, zu versuchen, auf ähnliche Weise, durch Einwirkung von Jod auf sulfinsaure Alkalisalze bei Gegenwart von Mercaptiden, die Synthese von Estern der Thiosulfonsäuren (sogen. Disulfoxyde) zu bewirken. So fragte es sich z. B., ob bei Einwirkung von Jod auf eine Lösung äquimolecularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Thio-phenolnatrium gemäss der Gleichung:



der Phenyläther der Benzolthiosulfonsäure, das sogen. Phenyldisulfoxyd, gebildet wird.

Der Versuch hat ergeben, dass dem nicht so ist, dass vielmehr das Jod zunächst auf das Mercaptid einwirkt, dieses vorweg in Disulfid verwandelt:



und dann erst auf das sulfinsaure Salz reagirt.

Eine alkoholische Lösung äquimolecularer Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und Natriumphenylmercaptid wurde mit etwas mehr als der erforderlichen Menge Jod langsam versetzt. Es schieden sich sofort reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle aus, die den