

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.

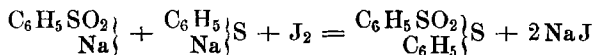
### 192. Robert Otto und Julius Tröger:

#### 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.]

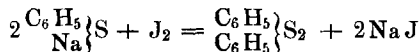
(Eingegangen am 11. April.)

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

Habitus des Phenyldisulfids besaßen. Als alles Jod zugefügt war wurde die Flüssigkeit ohne Weiteres bis zur völligen Fällung der, wasserunlöslichen Producte mit Wasser verdünnt, der Niederschlag (N) gesammelt, gewaschen und untersucht. Er bestand aus einem Gemenge von Phenyldisulfid und Benzolsulfonjodid. In heissem Alkohol löst er sich reichlich auf. Die Lösung, welche durch frei gewordenes Jod stark braun gefärbt war, gab beim Erkalten bei 60° schmelzende, nadel-förmige Krystalle von Phenyldisulfid und das Filtrat von diesen enthielt ausser einem Reste der Verbindung Benzolsulfonsäureäthyläther. Ein anderer Theil des Niederschlages —N— wurde mit heissem wässrigen Ammoniak behandelt, wobei unter Hinterlassung von Phenyldisulfid eine Flüssigkeit entstand, die beim Erkalten reichliche Mengen von Benzolsulfonamid (Schmelzpunkt 148°) fallen liess.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass in dem Reactions-producte ausser Phenyldisulfid das Jodid der Benzolsulfonsäure enthalten war<sup>1)</sup>.

Dass bei der Einwirkung des Jods auf die alkoholische Lösung des Sulfinsäuresalzes und des Mercaptides letzteres zunächst für sich in Disulfid verwandelt wird, ergibt sich auch daraus, dass anfangs die Flüssigkeit farblos bleibt und rein weisse Krystalle von Disulfid abscheidet, erst später die dunkle Färbung annimmt, welche die Gegenwart von Sulfonsäurejodid anzeigt.

Es schien nun noch von Interesse, durch einen Versuch zu entscheiden, ob etwa die beabsichtigte Synthese eines Disulfoxyds bei Anwendung eines Mercaptans, welches eine geringere Neigung besitzt, in Disulfid überzugehen, als das Phenylsulphydrat, ausgeführt werden könne. Wir bedienten uns zu dem Zwecke des Aethylmercaptans. Aequivalente Mengen von Natriumäthylmercaptid und benzolsulfinsaurem Natrium wurden in Alkohol mit Jod bis zur schwach gelblichen Färbung der Flüssigkeit und dann mit Wasser versetzt. Es schieden sich reichliche Mengen von Oeltropfen aus, die durch ihren Siedepunkt (150—152°) und an ihren sonstigen Eigenschaften unzweifelhaft als Aethylsulfid erkannt wurden. Die auf dem Wege der Destillation völlig von dieser Verbindung befreite Flüssigkeit enthielt unverändertes sulfinsaures Salz und war frei von Mercaptid. Sie gab dementsprechend nach dem Verjagen des Alkohols mit Jodlösung nun einen aus Benzolsulfonjodid bestehenden gelben Niederschlag, der z. B. durch Behandeln mit wässrigem Ammoniak in bei 148° schmelzendes Benzolsulfonamid verwandelt werden konnte.

Es war also auch in diesem Falle das Mercaptan vorweg zu Disulfid verwandelt worden.

<sup>1)</sup> Ueber das Verhalten der Jodanhydride aromatischer Sulfonsäuren vergleiche unsre Abhandlung in diesen Berichten XXIV, 478.