

146. Robert Otto und Adelbert Rössing: Zur Kenntniss der Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Bunte'schen Salzes.

[Aus dem Laboratorium für synthetische u. pharmaceutische Chemie der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit dem Namen Bunte'sches Salz wird bekanntlich nach seinem Entdecker das Natriumsalz der Aethylthioschwefelsäure bezeichnet, welches entsteht, wenn Bromäthyl und thioschwefelsaures Natrium mit einander nach Gleichung:



in Reaction treten<sup>1)</sup>. Da bei dem geringen Umfange unserer Kenntnisse hinsichtlich des chemischen Verhaltens des Salzes eine Erweiterung derselben wohl angezeigt erschien, so haben wir nach dem Vorgange von Bunte das Salz von Neuem darzustellen versucht und dabei Erfahrungen gesammelt, die auch für weitere Kreise nicht ohne Interesse sein dürften und deshalb zunächst im Nachstehenden mitgetheilt werden mögen.

Darstellung des Bunte'schen Salzes.

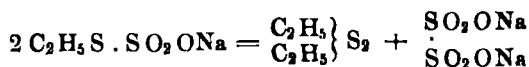
Hinsichtlich der Darstellung des Salzes findet sich in Bunte's Abhandlung Folgendes:

Erwärmt man Aethylbromid (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natrium (1 Mol.) am Rückflusskühler, so ist innerhalb weniger Stunden die Zersetzung beendet. Man verdampft die klare wässerige Lösung in gelinder Wärme zur Trockne und zieht die Salzmasse mit wenig siedendem Alkohol aus. Der grösste Theil des Bromnatriums und wenig unterschwefligsaures Natrium bleiben zurück, während die Lösung beim Erkalten zu einem Brei von Blättchen erstarrt, die nach abermaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das vollkommen reine äthylthioschwefelsaure Natrium darstellen.

Wir haben nun gefunden, dass bei Innehaltung dieser Vorschrift und selbst wenn man die wässerige Lösung des Thiosalzes mit dem Aethylbromid am Rückflusskühler nur ganz gelinde erwärmt, das Salz nur in ganz untergeordneter Menge erhalten wird. Diese schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, dass sich das entstandene äthyl-

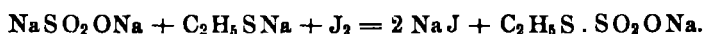
<sup>1)</sup> Vergl. H. Bunte: Zur Constitution der unterschwefligen Säure. Diese Berichte VII, 646.

thioschwefelsaure Natrium grösstentheils sofort im Sinne der Gleichung:

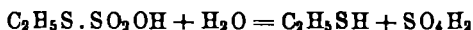


in Aethyl-disulfid und Natrium-dithionat wieder zerlegt, diejenige Zersetzung erfährt, welcher es, wie schon Bunte gefunden hat, quantitativ im trocknen Zustande bei 100° unterliegt. Wir haben nun weiter gefunden, dass man weit bessere Ausbeuten erzielt, wenn man das Natriumthiosulfat in sehr verdünntem Alkohol mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Bromäthyl in geschlossener Röhre 2—3 Tage auf etwa 80° erhitzt, den Röhreninhalt bei gewöhnlicher Temperatur in flacher Schicht eintrocknen lässt und dem Rückstande das Bunte'sche Salz durch Weingeist entzieht. Aber auch so bleibt die Ausbeute weit hinter der theoretischen zurück, bildet sich immer Disulfid und meistens auch schweflige Säure. Das erhaltene, in der Regel noch etwas Bromnatrium enthaltende Salz zeigte sich aber wenig beständig, es zersetzte sich spontan und selbst in geschlossenen Gefässen schon nach wenigen Tagen unter Bildung reichlicher Mengen von schwefliger Säure und Aethyl-disulfid <sup>1)</sup>.

Nach W. Spring <sup>2)</sup> bildet sich das Bunte'sche Salz auch bei Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumäthylmercaptid und Natriumsulfid nach Gleichung:



<sup>1)</sup> Bekanntlich lassen sich die bei der Vereinigung von Mercaptanen mit Acetonen unter Wasseraustritt entstehenden Mercaptole, deren Oxydationsproducte gewisse Sulfone darstellen, auch mit Umgehung der Anwendung von Mercaptanen in der Weise gewinnen, dass man das alkylthioschwefelsaure Salz mit Aceton bei Gegenwart von Salzsäure behandelt. Die aus jenem Salze in Freiheit gesetzte Alkylthioschwefelsäure zerfällt sofort nach der Gleichung:



in Schwefelsäure und Mercaptan, welches dann mit dem Aceton zu Mercaptol zusammentritt. Da dieses Verfahren den bekannten Farbenfabriken, vormalig Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Sulfonaldarstellung patentirt ist, so liess sich erwarten, dass diese Firma am ersten in der Lage sein würde, Auskunft über die vortheilhafte Darstellung des Bunte'schen Salzes zu geben. Auf eine diesbezügliche Anfrage wurde uns aber von der Firma mitgetheilt, dass sie weder damit noch mit dem Producte selbst dienen könne, da sie ausserordentlich grosse Schwierigkeiten seinerzeit im Laboratorium bei der Darstellung des Präparates gehabt habe und dasselbe zur Zeit weder im Grossen darstelle noch einen Vorrath auf dem Lager besitze. Diese Mittheilungen bestätigen nur die oben beregten Wahrnehmungen hinsichtlich der Darstellung und der Eigenschaften des Salzes.

<sup>2)</sup> Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren, diese Berichte VII, 1157.

Auch mittels dieser Reaction gelang es uns nicht, grössere Mengen des Salzes darzustellen, weil das Jod vorwiegend auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirkte.

10 g Aethylsulphydrat wurden in absolutem Alkohol mit Natrium in Mercaptid verwandelt, mit einer wässrigen Lösung von 21 g Natriumsulfit vermischt und langsam eine starke Lösung von Jod in Alkohol hinzugefügt, wobei durch zeitweiligen Zusatz von Wasser die Ausscheidung von Sulfit vermieden wurde.

Das Jod verschwand sofort und als ungefähr 44 g hinzugegeben waren<sup>1)</sup>, hatte die Reaction ihr Ende erreicht. Aus der stark nach Aethyldisulfid riechenden Flüssigkeit, konnten durch Aether etwa 4 g dieser Verbindung (Siedepunkt 154°) gewonnen werden. Die ausgeätherte Salzlösung hinterliess bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet einen Rückstand, der mit heissem Alkohol ausgezogen wurde, wobei etwa 20 g Natriumsulfat angelöst blieben. Die angewandten 21 g Natriumsulfit hätten bei alleiniger Oxydation zu Sulfat ungefähr 24 g dieser Verbindung geben müssen. Die von dem Sulfate getrennte alkoholische Lösung konnte deshalb ausser Jodnatrium nur sehr geringe Mengen von Bunte'schem Salz enthalten. Und dem war in der That so. Auch Spring hat übrigens schon angegeben, dass der Process der Einwirkung von Jod auf das Gemenge von Mercaptid und Sulfit sich nicht der obigen Gleichung gemäss allein vollzöge, dass vielmehr das Jod auch auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirke und Nebenproducte erzeuge. Zu einem ähnlichen Resultate gelangten wir bei einem Versuche der Darstellung von phenylthioschwefelsaurem Natrium. Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung von Natriumphenylmercaptid und Natriumsulfit erhielten wir 13 g Phenyldisulfid (statt 14.8 g, d. i. die Menge, die hätte entstehen müssen, wenn alles angewandte Mercaptan für sich oxydirt wäre) und 18 g Natriumsulfat (statt 20 g, d. i. die der angewandten Menge des Sulfits entsprechende Menge von Sulfat).

Die schlechten Ausbeuten an Bunte'schem Salz, die wir nach der einen wie nach der anderen Methode erhielten, sowie die spontane Zersetzbarkeit desselben, haben uns von einer ausführlicheren Untersuchung der Reactionen der Verbindung Abstand nehmen lassen, uns veranlasst, lediglich bis zu einem gewissen Grade das Verhalten ihres Chlorids bei der Zersetzung klar zu stellen.

Nach Spring<sup>2)</sup> soll nämlich das bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Bunte'sche Salz entstehende Chlorid der Aethylthio-

<sup>1)</sup> Nach der obigen Gleichung wären nur 41 g Jod erforderlich gewesen.

<sup>2)</sup> a. a. O.

schwefelsäure schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen in Aethyl-  
disulfid, Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid nach Gleichung:



zerfallen, während W. Ramsay das Auftreten von Sulfurylchlorid bei  
der Zerlegung bestreitet <sup>1)</sup>.

10 g des Salzes (2 Mol.) wurden mit 6.5 g Chlorphosphor (1 Mol.)  
langsam vermischt. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaction  
wurde das Product in kaltes Wasser eingetragen. Es schied sich ein  
Oel ab, dass sich nach kurzer Zeit schon in der Kälte, sofort bei ge-  
lindem Erwärmen unter Bildung von Aethyldisulfid auflöste. Die  
wässerige, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung liess mittels  
Chlorbaryum nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure erkennen. Sul-  
furylchlorid konnte also bei der Zersetzung des Chlorids nicht wohl  
entstanden seip.

Bei einem anderen Versuche wurde das Reactionsproduct aus  
Chlorphosphor und Bunte'schem Salze in einer Retorte der Destilla-  
tion unterworfen, wobei wir das Destillat sofort in Wasser leiteten.  
Die Destillation wurde bis 150° fortgesetzt, bei welcher Temperatur  
kaum noch etwas überging und ein schwarzer kohligter Rückstand  
blieb. Die wässerige Lösung des Destillates, welche an Aether reich-  
liche Mengen von Aethyldisulfid abtrat, gab die Reactionen auf schwef-  
lige Säure, Salzsäure und Phosphorsäure in reichlichem Maasse, in  
sehr geringem Grade die auf phosphorige Säure und kaum auf Schwe-  
felsäure. Hieraus darf man schliessen, dass das Phosphorchlorid nicht  
etwa wie freies Chlor, unter Reduction zu Phosphorchlorür, sondern  
vielmehr unter Bildung von Phosphoroxychlorid und somit auch des  
Chlorides  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  gewirkt haben musste, dass dieses aber nicht  
unter Entstehung von Sulfurylchlorid sich weiter zerlegt haben konnte.  
Bei der Leichtigkeit, mit der diese Zerlegung stattfand, haben wir  
von weiteren Versuchen mit dem Chloride Abstand genommen.

---

<sup>1)</sup> Der durch Zusatz von Silbernitrat oder einem Quecksilbersalz zu Na-  
triumäthylthiosulfat erzeugte Niederschlag soll, mit Phosphorpentachlorid ge-  
kocht, Phosphoroxychlorid und Aethyldisulfid, aber kein Sulfurylchlorid, gleich-  
zeitig ein braunes, in Alkohol mit scharlachrother Farbe lösliches Oel geben.  
Diese Berichte VIII, 764.