

$C_{13}H_9O_7$. Ber. C 56.52, H 2.89.
Gef. » 56.83, » 3.14.

Pentabenzoyloxy-biphenylmethyloid, beim Benzoylieren mittels Benzoylchlorid in Pyridinlösung erhalten, krystallisierte in farblosen Schuppen aus Alkohol und Nitrobenzol. Schmp. 260—262°. (A. G. Perkin und Nierenstein, 257—259^o.)

$C_{13}H_5O_7(C_7H_5O)_5$. Ber. C 72.36, H 3.76.
Gef. » 72.84, » 4.02.

The University of Liverpool.

280. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Laugen auf Äthylnatriumthiosulfat.

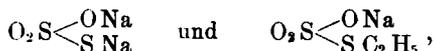
[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 9. Mai 1908.)

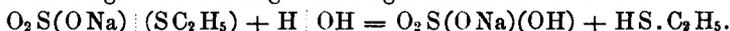
H. Bunte¹⁾ fand bekanntlich, daß bei der Verseifung von Äthylnatriumthiosulfat unter dem Einflusse von verdünnten Säuren gleichmolekulare Mengen sauren Natriumsulfats und Mercaptans entstehen nach:



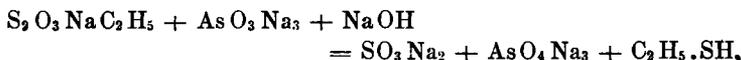
Auf Grund dieser Reaktion werden dem Natriumthiosulfat und dessen Estersalzen die bekannten Konstitutionsformeln zugeschrieben:



und die obige Verseifung wird folgendermaßen formuliert:



Da ich gefunden hatte, daß bei der Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Äthylnatriumthiosulfat²⁾ Sulfit, Arsenat und Mercaptan entstehen, aber kein Sulfat nach:



hielt ich es für möglich, daß Äthylnatriumthiosulfat unter dem Einflusse von Alkalien in anderer Weise verseift werden würde, als unter der Einwirkung von Säuren. Diese Vermutung hat sich bestätigt, wie folgende Versuche zeigen:

¹⁾ Diese Berichte 7, 646 [1874].

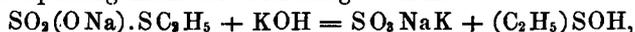
²⁾ Diese Berichte 40, 2818 [1907].

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Äthyl- natriumthiosulfat.

Erwärmt man eine Lösung von 7.5 g Äthylnatriumthio-
sulfat in etwa 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler mit überschüssi-
ger alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich bald ein weißes,
krystallinisches Salz ab, welches die Reaktionen von Sulfit zeigt,
aber als vollständig frei von Sulfat und Thiosulfat befunden wurde.
Nach halbstündigem Erhitzen vermehrt sich der Niederschlag nicht
mehr. Er setzt sich als weißes, schweres Pulver zu Boden und kann
durch Filtration leicht von der überstehenden alkoholischen Flüssig-
keit getrennt werden. Die alkoholische, farblos bis schwach gelblich
gefärbte Lösung, welche nur einen sehr schwachen Geruch nach Thio-
alkoholen aufweist, gibt auf Zusatz von Wasser sofort starken Geruch
nach Mercaptan.

Über die Zusammensetzung und über das Wesen dieser
alkoholischen Flüssigkeit, welche die unten genannten Reakti-
onen mit Natriumarsenit, Kaliumcyanid und Kaliumsulfid
gibt, kann ich zurzeit noch keine weitere Angaben machen; ich hoffe
aber, dies bald tun zu können.

Da auf je 1 Mol. Äthylnatriumthiosulfat 1 Mol. Sulfit
gebildet wird, wie die weiter unten angeführten Bestimmungen des
entstandenen Sulfits zeigen, möchte ich die Vermutung aussprechen,
daß die Spaltung nach der Gleichung verläuft:



und daß der Körper $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOH}$, ein Thioäthylhydroperoxyd¹⁾,
oder ein aus diesem entstandener die S. 1653 aufgeführten Reak-
tionen mit Natriumarsenit, Kaliumcyanid und Kaliumsulfid gibt.

Das Sauerstoffatom in ihm muß sehr locker gebunden sein.

Ob dem Körper die Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\text{II}}{\text{S}} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$ oder
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\text{IV}}{\text{S}} : \text{O} \cdot \text{H}$ entsprechend dem Äthylhydroperoxyd $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} : \text{O} \cdot \text{H}$
oder $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\text{IV}}{\text{S}} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{S}} \cdot \text{H}$ entsprechend den Sulfoxyden: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\text{IV}}{\text{S}} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{S}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zu-

kommt, wird erst entschieden werden können, wenn weitere Reaktionen
bekannt geworden sind.

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Bestimmung des gebildeten Sulfits.

Um das gebildete Sulfit zu bestimmen, verseifte ich das Ester-
salz mit einer bekannten Menge überschüssiger alkoholischer Kalilauge

¹⁾ Diese Berichte 40, 2821 [1907].

und titrierte dann den Überschuß mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurück. Nach der Gleichung:



muß 1 Mol. Estersalz 2 l $\frac{1}{2}$ -n. Lauge verbrauchen. Außerdem titrierte ich noch das gebildete Sulfit mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

a) Bestimmung der zur Verseifung nötigen Menge alkoholischen Lauge.

Hierzu erhitzte ich etwa 1 g des betreffenden Estersalzes, in Alkohol gelöst, mit überschüssiger alkoholischer Lauge $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler und titrierte noch heiß den Überschuß der Lauge mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure zurück. Als Indicator wurde Phenolphthalein verwendet.

Zusammensetzung des Estersalzes	Angewandte Menge g	Zur Verseifung hinzugefügte Menge $\frac{1}{2}$ -n. alkoholische KOH ccm	Zum Zurücktiterieren der überschüssigen Kalilauge verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl	Hierdurch zur Verseifung verbrauchte ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH	Berechnete Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH
$\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$	1.8222	37.0	16.9	20.1	20.0
»	1.0000	37.5	26.5	11.0	11.0
$\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5$. . .	0.9180	38.35	27.1	11.25	11.15
»	1.7000	38.35	17.85	20.5	20.7
$\text{S}_2\text{O}_3\text{KC}_2\text{H}_5$. . .	1.0000	36.7	25.7	11.0	11.1
»	1.803	36.7	16.6	20.1	20.0
$\text{S}_2\text{O}_3\text{KC}_3\text{H}_{11}$. . .	1.4311	39.4	26.4	13.0	12.9
$\text{S}_2\text{O}_3\text{K} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.	1.2224	39.2	29.0	10.2	10.1

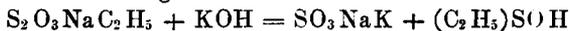
Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen ccm $\frac{1}{2}$ -n. Kalilauge ist genügend.

In einem Falle verseifte ich mit wäßriger Lauge.

0.9111 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ verbrauchten 12 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Lauge; berechnet sind 10 ccm. Einen Grund für diese Differenz habe ich nicht finden können.

b) Jodometrische Bestimmung des gebildeten Sulfits.

Nach der Gleichung:



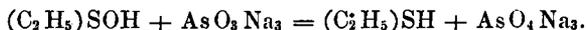
muß 1 Mol. Estersalz 1 Mol. Sulfit bilden und dieses muß bei der jodometrischen Titration 20 l $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung verbrauchen.

1.8222 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{NaC}_2\text{H}_5 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (= $\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in etwa 30 g absoluteu Alkohol gelöst und mit 30 ccm alkoholischer Kalilauge $\frac{3}{4}$ Stunden er-

hitzt. Das gebildete Sulfit schied sich als weißes Krystallpulver aus und wurde durch Filtration getrennt. Nachdem der Filtrerrückstand noch zweimal mit ungefähr 20 ccm absolutem Alkohol ausgewaschen worden war, löste ich denselben in Wasser zu 250 ccm auf. Je 25 ccm dieser Lösung (= 0.18222 g Estersalz entsprechend = $\frac{1}{1000}$ Mol.) ließ ich in 30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, welche schwach angesäuert war, einfließen und titrierte das überschüssige Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurück; ich verbrauchte 10.4, 10.2 und 10.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Vom Sulfit waren demnach verbraucht worden: 19.6, 19.8 und 19.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung, berechnet sind 20 ccm. Die Differenz ist wohl damit zu erklären, daß in der alkoholischen Verseifungsflüssigkeit etwas Wasser vorhanden ist, welches kleine Mengen von Sulfit löst.

Einwirkung von Arsenit.

4.0 g Äthylnatriumthiosulfat, in etwa 20 ccm Alkohol gelöst, werden mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, das gebildete Sulfit durch Filtration entfernt und die alkoholische Lösung, welche den Körper¹⁾ $(C_2H_5)SOH$ enthält, in einer Druckflasche mit einer Auflösung von 3.0 g As_2O_3 in 20 g 30-prozentiger Natronlauge erhitzt. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung scheiden sich feine Krystallnadeln ab, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat geben. Die Einwirkung dürfte nach der Gleichung stattgefunden haben:



Quantitative Bestimmungen nach der in diesen Berichten 40, 2821 [1907] aufgeführten Methode lieferten schwankende Mengen von Arsenat, woraus hervorgeht, daß der Körper $(C_2H_5)SOH$ unter gewissen Umständen nicht allzugroße Beständigkeit besitzt.

Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumsulfid.

Die aus 4 g Äthylnatriumthiosulfat, auf die eben angegebene Weise erhaltene Lösung von $(C_2H_5)SOH$ wird mit einer Auflösung von 3 g Kaliumcyanid und 2 g Natriumsulfid in 10 g Wasser kurze Zeit digeriert. (Das Natriumsulfid muß frei von Thiosulfat und Polysulfid sein.) Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man auf Zusatz von Eisenchlorid eine blutrote Lösung von Ferrirhodanid.

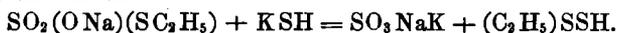
¹⁾ Eine Lösung von $(C_2H_5)SOH$ erhält man auch auf die folgende Weise. Eine kalt gesättigte, wäßrige Lösung von Äthylnatriumthiosulfat wird mit 50-prozentiger Natronlauge im Überschuß versetzt und einige Zeit bei 40° digeriert. Der größte Teil des Sulfits scheidet sich aus, und auf der wäßrigen Lösung schwimmt ein Öl, welches gleichfalls die Reaktionen mit Arsenit, Cyanid und Sulfid gibt.

Der Reaktionsverlauf dürfte der folgende gewesen sein:
 $(C_2H_5)SOH + CNK + K_2S = (C_2H_5)SH + CNSK + KOH.$

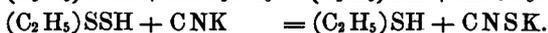
Einwirkung von Kaliumsulfid auf Äthylnatriumthiosulfat.

Beim Zusammenbringen einer Lösung von 5 g Äthylnatriumthiosulfat in 50 ccm Alkohol mit 40 ccm einer frisch bereiteten, alkoholischen $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelkaliumlösung, welche frei von Polysulfid und Thiosulfat sein muß, entsteht sofort intensive Gelbfärbung und starker Geruch nach Mercaptan. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich ein weißes, krystallinisches Salz ab, welches sich als Sulfit frei von Sulfat und Thiosulfat erwies. Gelindes Erwärmen befördert die Abscheidung. Die alkoholische, citronengelbe Lösung gibt die weiter unten angegebenen Reaktionen mit Arsenit und Cyankalium.

Da sich hier, wie bei Kalilauge, nur Sulfit und kein Thiosulfat gebildet hat, kann man wohl annehmen, daß bei der Reaktion ein dem oben aufgefundenen Sauerstoffkörper $(C_2H_5)SOH$ entsprechender Schwefelkörper $(C_2H_5)SSH$, ein Thioäthyl-hydroper-sulfid, entstanden ist:



Dieser enthält entsprechend 1 Atom Schwefel locker gebunden und lagert dieses leicht an Arsenit und Cyankalium an nach:



Ich bin damit beschäftigt, ihn zu isolieren.

Einwirkung von Arsenit.

Fügt man zu einer Lösung von 6 g arseniger Säure in 72 g 15-prozentiger Natronlauge die aus 8 g Äthylnatriumthiosulfat mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung erhaltene tiefgelbe Flüssigkeit, so tritt sofort Entfärbung ein. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung krystallisiert Natriummonosulfoxyarsenat in feinen Nadeln aus, welches an seinem Zerfall in Schwefel und Arsenit beim Erhitzen mit verdünnten Säuren erkannt wurde. Der Verlauf der Reaktion hat wahrscheinlich nach der Gleichung stattgefunden:



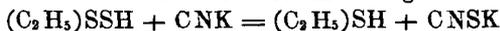
Einwirkung von Kaliumcyanid.

Fügt man zu einer Auflösung von 4 g Kaliumcyanid in 20 g Wasser die obige tiefgelbe Lösung, so tritt sofort Entfärbung ein und Rhodankalium ist nunmehr nachweisbar.

Diese Reaktion, welche an die Einwirkung von Rhodanäthyl auf Natriumsulfid nach:



erinnert, hat wahrscheinlich nach der Gleichung



stattgefunden.

Zur Aufklärung der Körper $(C_2H_5)SOH$ und $(C_2H_5)SSH$ dürfte die Kenntnis des Reaktionsverlaufes von Arsenit und Cyanid mit den Sulfoxyden $RSOR$ und den Disulfiden $RSSR$ nicht unwesentlich beitragen, und werde ich auch noch diese Körper in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen.

281. A. Berthelm: Eine isomere Aminophenyl-arsinsäure.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1908.)

Ehrlich und Berthelm¹⁾ haben gezeigt, daß beim Erhitzen von Arsensäure mit Anilin *p*-Aminophenyl-arsinsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, entsteht; gleichzeitig wiesen sie darauf hin, daß die von Michaelis²⁾ durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenyl-arsinsäure, deren Reduktion Michaelis³⁾ nicht gelungen ist, wahrscheinlich zu einer isomeren Aminophenylarsinsäure, und zwar der Metaverbindung, führen dürfte.

Die Schwierigkeit der Umwandlung von Nitrophenylarsinsäure in die entsprechende Aminoverbindung besteht darin, daß Reduktionsmittel im allgemeinen auch auf den Arsensäurerest verändernd einwirken; Schwefelwasserstoff z. B. reduziert zwar, wie Michaelis⁴⁾ bereits gefunden hat, die Nitrogruppe zur Amidogruppe, aber unter gleichzeitiger Schweflung des Arsensäurerests. Indem ich nun diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschweflung nachträglich wieder aufhob, ist es mir gelungen, aus Nitrophenyl-arsinsäure die entsprechende Aminophenyl-arsinsäure zu erhalten. Dies wurde auch noch auf einem zweiten Wege erreicht, indem sich im Natrium-amalgam ein Reduktionsmittel fand, das den Arsensäurerest unverändert läßt, dagegen die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3292 [1907].

²⁾ Diese Berichte **27**, 263 [1894]; Ann. d. Chem. **320**, 294. Loesner, Diss., Rostock 1893.

³⁾ loc. cit. Diese Berichte **41**, 1516 [1908]. ⁴⁾ loc. cit.