

Durchlaufen zu vermeiden, eine verdünnte Ammoniumoxalatlösung verwenden.

Zur Bestimmung des Cers, bezw. der übrigen seltenen Erden in Gesteinen benutzt man zweckmäßig den aus einer größeren Menge Gestein nach Verjagung der Kieselsäure durch Fluß- und Schwefelsäure erhaltenen Rückstand, welcher mit wenig Salz- oder Salpetersäure gelöst ist. Durch den Oxalat-Zusatz fällt aber gleichzeitig auch der gesamte Kalk mit aus; ein Trennung erfolgt nach Veraschen des Gesamtniederschlags und Glühen durch zweimalige Fällung des in Säure gelösten Rückstandes durch Ammoniak.

#### Analysen.

Verwendet wurde eine Cerosulfatlösung, von welcher zwei Analysen zufolge aus je 25 ccm nach dem Fällen mit Ammoniumoxalat und starkem Glühen, 0.0934 bezw. 0.0939 g  $\text{CeO}_2$  erhalten wurden. Vermischte man 25 ccm dieser Lösung mit 15 ccm einer konzentrierten Ferriammoniumsulfat-Lösung, so wurden erhalten 0.0945 und 0.0942 g  $\text{CeO}_2$ . Fügte man zu dieser Mischung noch etwa 0.3 g  $\text{CaCl}_2$ , so wurden, wenn die Trennung in der oben beschriebenen Weise geschah, erhalten 0.0941 g  $\text{CeO}_2$ , ein Beweis, daß die Fällung des Cers und mithin auch der übrigen seltenen Erden, auch bei Gegenwart von viel Eisen und Kalk, wie dies in Gesteinen der Fall ist, quantitativ durchführbar ist.

Heidelberg, Labor. d. Verf.

### 681. T. Slater Price und Douglas Frank Twiss: Über die Einwirkung von Alkalien auf Natrium-alkylthiosulfate.

(Eingegangen am 26. November 1908.)

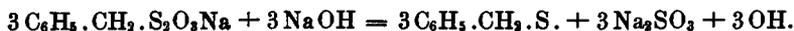
Schon seit einiger Zeit haben die Verfasser sich mit dem Verhalten der Natriumsalze verschiedener Alkylthioschwefelsäuren bei der elektrolytischen Reduktion beschäftigt<sup>1)</sup>.

Im Verlauf dieser Untersuchungen haben wir auch die Einwirkung von Alkalien auf wäßrige Lösungen der Alkylthiosulfate studiert und dabei gefunden, daß das Hauptprodukt der Reaktion das entsprechende Dialkyldisulfid ist. Zum Beispiel kann man Diäthyl-, Dibenzyl- und Di-*o*-, -*m*- und -*p*-nitrobenzylidisulfide mittels dieser Reaktion bekommen; die drei letztgenannten Verbindungen sind auf diese Weise zum ersten Mal dargestellt worden<sup>2)</sup>.

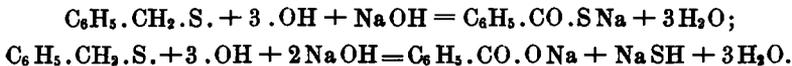
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **91**, 2021 [1907]; **93**, 1645 [1908].

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. **93**, 1395 u. 1401 [1908].

Der wahrscheinliche Verlauf der Reaktion zwischen Alkalien und Natrium-benzylthiosulfat in »wäßriger« Lösung ist, wie wir früher <sup>1)</sup> gezeigt haben, folgender:



Dann verbinden sich zwei der  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S}$ -Reste mit einander zum Disulfid, während der dritte Rest durch den nascierenden Sauerstoff zu Thiobenzoesäure und Benzoesäure oxydiert wird, nach den Gleichungen:



Das Disulfid wird nicht weiter durch die Natronlauge zersetzt, weil es im Wasser unlöslich ist.

Diese Anschauung des Reaktionsverlaufs wird im Falle des Natriumbenzylthiosulfats dadurch bestätigt, daß die Ausbeute an Disulfid (66.6 und 63.3 % in zwei Experimenten) ungefähr mit der Forderung der oben gegebenen Gleichungen übereinstimmt, und daß das Vorhandensein von Benzoesäure und Thiobenzoesäure nachgewiesen wurde. Im Falle des Natrium-*p*-nitrobenzyl-thiosulfats, das auch eine Ausbeute von ungefähr 60 % an Di-*p*-nitrobenzyl-disulfid gibt, wurde ebenfalls die Gegenwart von *p*-Nitrobenzoesäure im Filtrat von dem Disulfid nachgewiesen.

Wenn man aber an Stelle des reinen Natrium-*p*-nitrobenzyl-thiosulfats das Reaktionsgemisch, welches man bekommt, wenn man *p*-Nitrobenzylchlorid und Natriumthiosulfat zusammen in wäßrig-alkoholischer Lösung erhitzt, der Einwirkung von Natronlauge unterwirft, wird die Reaktion komplizierter; der ätherische Extrakt des angesäuerten Filtrats des Disulfids enthält keine *p*-Nitrobenzoesäure, sondern man bekommt nur eine teerige Schmiere; die Ausbeute an Disulfid wurde nicht erhöht.

Schon 1889 hat Bernthsen <sup>2)</sup> gefunden, daß gewisse komplexe organische Thioschwefelsäuren, z. B. *p*-Aminodimethylanilin-thioschwefelsäure, durch Alkalien unter Bildung des entsprechenden Disulfids zersetzt werden. Später haben Green und andere die Reaktion auf weitere aromatische Aminoschwefelsäuren ausgedehnt (engl. Patent 4792 [1900], D. R. P. 120504 [1901]). Aber im letzteren Falle wurde die Thioschwefelsäure aus dem entsprechenden Disulfid erhalten, und daher hat die Umwandlung in das Disulfid keine Bedeutung als Darstellungsmethode.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **251**, 1 [1889].

Vor kurzem ist eine ganz andere Ansicht über die Einwirkung von Alkalien auf Alkylthiosulfate ausgesprochen worden. Gutmann<sup>1)</sup> glaubt, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen Natronlauge und Natriumäthylthiosulfat eine Verbindung ist, der er die Formel  $C_2H_5.SOH$ , Thioäthylhydroperoxyd, zuschreibt:



In den meisten Fällen hat Gutmann die Reaktion in alkoholischer Lösung ausgeführt und auf diese Weise eine Lösung der hypothetischen Substanz, deren Reaktionen er beschreibt, bekommen. Er schreibt aber auch, daß, wenn man die Reaktion in wäßriger Lösung sich beendigen läßt, sich ein Öl ausscheidet, welches dieselben Reaktionen wie die erstgenannte alkoholische Lösung zeigt. Aus unseren Arbeiten folgt nun augenscheinlich, daß dieses Öl, welches Gutmann scheinbar nicht weiter untersucht hat, Diäthyldisulfid ist; Diäthyl-disulfid gibt auch dieselben Reaktionen wie die Lösung des hypothetischen »Thioäthylhydroperoxyds«. Es folgt daraus, daß die Existenz dieses Thioäthylhydroperoxyd gar nicht bewiesen worden ist.

In einer eben erschienenen Arbeit<sup>2)</sup> teilt Gutmann mit, daß das Produkt der Einwirkung von Kaliumcyanid auf eine Lösung von Natriumäthylthiosulfat ein Öl ist, welches Diäthyl-disulfid und Rhodanäthyl enthält. Wahrscheinlich wird die Bildung der ersteren Verbindung durch die Einwirkung des bei der Hydrolyse des Kaliumcyanids entstandenen Kaliumhydroxyds auf das Natriumäthylthiosulfat veranlaßt.

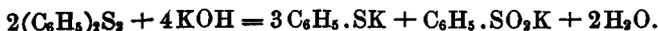
Durch seine Untersuchung über die Einwirkung von Benzylchlorid auf die alkalische Lösung, welche man bekommt, wenn Natronlauge und Natriumäthylthiosulfat auf einander in alkoholischer Lösung reagieren, hat Fromm<sup>3)</sup> unsere Meinung über die Nichtexistenz von Thioäthylhydroperoxyd bestätigt. Eine Verbindung, welcher die Formel  $C_2H_5.SOH$  zukommt, hätte einen Benzylabkömmling, Benzyläthylsulf-oxyd, geben müssen; die Hauptprodukte waren aber Benzyläthylsulfid und Benzyläthylsulfon, während das Sulfoxyd nicht nachgewiesen wurde. Schiller und Otto<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß Dipheyl-disulfid in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 1650 [1908]. Die Gutmannsche Auffassung dieser und ähnlicher Reaktionen scheint von seinen Anschauungen über die Konstitution der Thioschwefelsäure, sowie der Trithion- und Tetrathionsäuren abzuhängen. Wie wir gezeigt haben (loc. cit.) — und unsere Ansichten sind auch von Mackenzie und Marshall (Journ. Chem. Soc. 93, 1726 [1908]) unterstützt worden —, wird man alle Resultate Gutmanns mittels der für diese drei Verbindungen gewöhnlich angenommenen Formeln erklären können.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 41, 3351 [1908]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 41, 3397 [1908].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 1637 [1876].

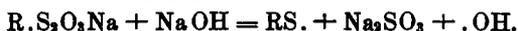
alkoholischer Lösung durch Alkalien in das Mercaptan und die Sulfinsäure zerfällt:



Dieses Resultat ist auch von Fromm<sup>1)</sup> bestätigt worden, aber er nimmt an, daß eine intermediäre Verbindung, der Typus R.SOH, deren Gegenwart er nicht hat nachweisen können, gebildet wird.

Wenn nun das Diäthylsulfid auf ähnliche Weise zersetzt wird, hätten bei Gegenwart von Benzylchlorid während der Zersetzung die Benzylabkömmlinge des Mercaptans und die Sulfinsäure, d. h. Benzyläthylsulfid und Benzyläthylsulfon, entstehen müssen. Tatsächlich sind sie die Hauptprodukte, welche Fromm bekommen hat, wie oben mitgeteilt worden ist, und ihre Bildung bestätigt unsere Ansicht, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen einem Natriumalkylthiosulfat und Natronlauge das entsprechende Dialkyldisulfid ist. Dadurch, daß unsere Experimente in wäßriger Lösung ausgeführt wurden — ein wenig Alkohol war zugegen, wenn das Reaktionsgemisch von der Einwirkung des Alkylhalogenids auf Natriumthiosulfat statt des reinen Natriumalkylthiosulfats benutzt wurde —, wurde die weitere Einwirkung des Alkalis auf das Disulfid gänzlich gehemmt, da das Disulfid in Wasser unlöslich ist.

Wir sind also der Meinung, daß die Versuchsergebnisse unsere Auffassung über den Verlauf der Reaktion zwischen Alkalien und Natriumalkylthiosulfaten bestätigen. Die erste Stufe der Reaktion wird durch folgende Gleichung gegeben:



Dann verbinden sich die RS-Reste zum Teil mit einander und bilden Disulfide — eine solche Kuppelung hat Bunge<sup>2)</sup> schon 1870 bewiesen, als er Diäthyl-, Diamyl- und Diphenylsulfide durch Elektrolyse alkoholischer Lösungen der entsprechenden Natriummercaptane an der Anode erhielt —, sie werden aber auch teilweise oxydiert. Die Entstehung von Disulfiden scheint ein allgemeines Resultat zu sein, aber die Oxydationsprodukte können mit den verschiedenen Radikalen, sogar mit den verschiedenen Lösungsmitteln variieren.

Chemical Department, Municipal Technical School, Birmingham.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 295 u. 311 [1870].