

Es zeigte sich, daß das Kalium völlig entfernt worden war, daß aber an seiner Stelle erhebliche Mengen Schwefel von dem Titanimid gebunden worden waren; auf 45—49% Titan fanden wir ca. 25% Schwefel bezw. im Atomverhältnis auf 1 Ti ca. 0.8 S.

Danzig, den 17. Februar 1912<sup>1)</sup>.

### 176. Fr. Fichter und Walter Wenk: Die elektrolytische Oxydation organischer Schwefelverbindungen.

(Eingegangen am 23. April 1912.)

Vor einiger Zeit beschrieben Fichter und Sjöstedt<sup>2)</sup> die elektrolytische Oxydation des Benzylsulfids und des Phenylsulfids und zeigten, daß an diesen Schwefelverbindungen unter geeigneten Bedingungen die sonst so leicht zerstörend wirkende elektrochemische Oxydation an Platinanoden unter Schonung der Kohlenwasserstoffreste zur Darstellung der erwarteten Sulfoxyde bezw.

<sup>1)</sup> Gmelin-Krauts Handbuch, 7. Aufl., III, 1, 45 und 1221 ff. führt neben dem einzigen, bis dahin als reine Verbindung wirklich erwiesenen Titanstickstoff, dem Titanonitrid  $TiN$ , nach wie vor auch noch Wöhlers sog.  $Ti_3N_4$ ,  $Ti_5N_6$  und  $TiN_2$  als selbständige Formen auf, obwohl für die beiden letzten von Friedel und Guérin, für das erste von Ruff und Eisner (l. c.) in völlig eindeutiger Weise nachgewiesen worden ist, daß sie nur unreine Zwischenprodukte in Reaktionen darstellen, deren Endprodukt allein Titanonitrid ist. Dies und dazu noch der Umstand, daß ich beim  $TiN$ , unverdienterweise gar noch mit als Autor genannt worden bin, veranlassen mich, meiner Ansicht Ausdruck zu verleihen, daß hier bezüglich des Umfangs des Referierten etwas zu viel und bezüglich der Kritik etwas zu wenig geschehen ist. Nach den Ausführungen von Friedel und Guérin und von mir erschienen mir alle bisher beschriebenen Titanstickstoffe außer dem Titanonitrid so gründlich erledigt, daß ich glaubte, es mir versagen zu können, in meiner letzten kurzen Bemerkung über den »Titanstickstoff« (B. 42, 900 [1903]) nochmals darauf hinzuweisen, daß dieser das Titanonitrid  $TiN$  ist; mehrfache Analysen von Titanonitrid, das aus  $TiO_2$  und Ammoniak in der beschriebenen Weise hergestellt worden war, hatten im übrigen auch dessen Reinheit erwiesen.

Die Arbeit ist im vorliegenden Umfange bereits 1909 fertig gestellt und von mir im November desselben Jahres im Kollegium des hiesigen chemischen Instituts vorgetragen worden; deren Mitteilung hat sich bis jetzt verzögert, da ich gehofft hatte, sie in der Zwischenzeit noch weiter vertiefen zu können.

Otto Ruff.

<sup>2)</sup> B. 43, 3422 [1910].

Sulfone ausgenutzt werden kann. Wir haben den Kreis dieser Versuche nun auf verschiedenartige organische Schwefelverbindungen ausgedehnt und fast durchweg glatte Reaktionen beobachtet, die von den durch rein chemisch wirkende Oxydationsmittel erzielten manchmal verschieden sind<sup>1)</sup>.

#### A. Äthyl-rhodanid.

Die bekannte Überführung von Alkylrhodaniden in die entsprechenden Sulfonsäuren gelingt gut, wenn eine Mischung von 10 g Äthylrhodanid mit 100 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure an einer Platindrahtnetz-Anode mit 1140 (statt der berechneten 1110) Amp.-Min. bei 15—20° oxydiert wird. Als Kathode dient ein Platinblechstreifen; ein Diaphragma ist entbehrlich. Während des ganzen Verlaufes beobachtet man eine regelmäßige Kohlendioxyd-entwicklung. Der Elektrolyt wird auf dem Wasserbad von Eisessig und Salzsäure befreit und mit Hilfe von Bariumcarbonat das äthansulfosaure Barium<sup>2)</sup> dargestellt.

$(C_2H_5.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  9.21, Ba 35.08.

Gef. » 8.58, » 35.13.

Zur näheren Identifizierung wurde das Bariumsalz über das Natriumsalz in das Chlorid und schließlich in das Äthan-sulfamid, weiße Nadeln vom Schmp. 58°, verwandelt.

$C_2H_5.SO_2.NH_2$ . Ber. S 29.38. Gef. S 29.26.

#### B. Thio-harnstoff.

Durch Oxydation von Thioharnstoff in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat oder Wasserstoffsuperoxyd und anderen Oxydationsmitteln haben R. Maly<sup>3)</sup> und J. Storch<sup>4)</sup> das schwer lösliche Nitrat und das schwer lösliche Oxalat einer als »Carbamino-imino-disulfid« bezeichneten Base  $H_2N.(HN:)C.S.S.C(:NH).NH_2$  gewonnen. Andererseits waren durch Claus<sup>5)</sup> und Mac Gowan<sup>6)</sup> analog gebaute Stoffe bei der Einwirkung der Halogene auf Schwefelharnstoff erhalten worden (»Dischwefelharnstoffdichlorid« usw.), deren Zusammenhang mit den obigen Salzen des Carbaminoimino-disulfids zwar von Mac Gowan<sup>7)</sup> experimentell festgestellt, aber nicht ausdrücklich ausgesprochen worden ist. Endlich hat S. Hector<sup>8)</sup> die Oxydation am

<sup>1)</sup> Hr. Wenk wird die ausführlichen Versuchsbeschreibungen in seiner Dissertation veröffentlichen.

<sup>2)</sup> B. **23**, 908 [1890]. <sup>3)</sup> M. **11**, 278 [1890]. <sup>4)</sup> M. **11**, 452 [1890].

<sup>5)</sup> A. **179**, 139 [1875]. <sup>6)</sup> Soc. **49**, 190 [1886]; **51**, 378, 666 [1887].

<sup>7)</sup> Er hat auch das entsprechende Trichlormethyl-sulfinat beschrieben.

<sup>8)</sup> J. pr. [2] **44**, 492 [1891].

Allylthioharnstoff durchgeführt und mit Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung das »Allylformamidin-disulfid« dargestellt. Wir schlagen vor, diesen letzten Namen auch für die entsprechenden Abkömmlinge des Thioharnstoffs zu adoptieren und die Disulfidbase  $H_2N.(HN:)C.S.S.C:(NH).NH_2$  als »Formamidin-disulfid« zu bezeichnen.

Die elektrolytische Oxydation des Thioharnstoffs in saurer Lösung führt bei Vermeidung von Stromüberschuß nun stets zu Formamidin-disulfid-salzen, von denen namentlich das bisher unbekannte Sulfat auf diesem Wege bequem darstellbar ist. Bei weiterer Oxydation tritt an Platinanoden vollkommener Abbau ein.

### 1. Elektrolytische Oxydation in salzsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in einer Mischung von 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 90 ccm Wasser, werden an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.02 Amp./qcm bei einer Temperatur von  $+ 2^\circ$  oxydiert. Ein mäßiger Stromüberschuß ist unbedenklich und ein Diaphragma nicht unbedingt nötig; als Kathode dient ein Platinblech. Nach beendeter Elektrolyse wird durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrat das Formamidin-disulfid-Nitrat in einer Ausbeute von 3.7 g (statt der berechneten 5.4 g) ausgefällt.

$C_2H_6N_4S_2, 2HNO_3$ . Ber. S 23.22,  $HNO_3$  45.62.

Gef. » 23.23, » 48.13 (acidimetrisch bestimmt; die Krystalle waren durch anhaftende Säure verunreinigt).

### 2. Elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in 35 ccm 2-n. Schwefelsäure, werden an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.01 Amp./qcm mit der berechneten Strommenge (63.5 Amp.-Min.) oxydiert. Der Kathodenraum enthält verdünnte Schwefelsäure und ist durch eine Tonzelle abgetrennt. Durch Eiskühlung wird die Temperatur möglichst niedrig gehalten. Schon während der Elektrolyse scheiden sich an der rauhen Wandung der Tonzelle feine, weiße Krystallnadelchen des Formamidin-disulfid-Sulfats ab, dessen Menge beim Stehen in der Kälte noch zunimmt; der Rest wird aus der Mutterlauge mit Alkohol ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 4.7 g statt der berechneten 4.9 g. Das Salz ist in kaltem Wasser ziemlich löslich, dagegen unlöslich in Alkohol. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein. In trockenem Zustand hält es sich besser als das Nitrat von L. Storch, doch verpufft es beim Berühren mit einem glühenden Draht.

$C_2H_6N_4S_2, H_2SO_4$ . Ber. Gesamt-S 38.74,  $H_2SO_4$  39.50.

Gef. » 38.80<sup>1)</sup>, » 39.82.

<sup>1)</sup> Durch Oxydation mit warmer konzentrierter Salpetersäure bestimmt.

## 3. Elektrolytische Oxydation in bromwasserstoffsaurer Lösung.

3 g Thioharnstoff, gelöst in einer Mischung von 20 ccm 50-proz. Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Wasser, werden unter Anwendung eines Diaphragmas mit einer Anodenstromdichte von 0.08 Amp./qcm bei 10° mit der berechneten Strommenge an einem Platindrahtnetz oxydiert. Wie im vorigen Fall beginnt die Ausscheidung des Formamidin-disulfid-Hydrobromids<sup>1)</sup> in hübschen, weißen Kryställchen schon während der Elektrolyse, doch beläuft sich die Ausbeute nur auf 2.5 g statt der berechneten 6.15 g, weil das Bromid viel leichter löslich ist als das Sulfat.

$C_2H_6N_4S_2, 2HBr$ . Ber. S 20.55, HBr 51.86.

Gef. » 21.46, » 54.01.

## C. Äthyl-sulfid.

Das Äthylsulfid verhält sich bei der elektrolytischen Oxydation wie das von Fichter und Sjöstedt untersuchte Phenylsulfid, indem es in salzsaurer Lösung zuerst zum Äthyl-sulfoxyd und dann zum Äthyl-sulfon oxydiert wird. Will man das Sulfon auf diesem Wege darstellen, so ist es indes viel vorteilhafter, die Reaktion in zwei Stufen vorzunehmen und das Äthylsulfoxyd erst nach seiner Isolierung und Reinigung der weiteren Oxydation zu unterwerfen.

1. Äthyl-sulfoxyd. — 20 g Äthylsulfid werden in einer Mischung von 70 ccm Eisessig und 10 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und ohne Diaphragma an einer Platindrahtnetz-Anode mit 0.02 Amp./qcm bei 15° mit der für die Bildung des Sulfoxyds berechneten Strommenge (715 Amp.-Min.) oxydiert. Die Lösung wird dann auf ein kleines Volumen eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei unter 12 mm Druck bei 87°<sup>2)</sup> das Äthyl-sulfoxyd als dicke, wasserhelle Flüssigkeit von charakteristischem Geruch übergeht. Die Ausbeute beträgt 16.6 g oder 70.5% der theoretischen. Bei Anwendung von etwas größerer Strommenge läßt sich die Ausbeute noch erhöhen, doch wird dann stets daneben etwas Äthylsulfon gebildet.

$(C_2H_5)_2SO$ . Ber. S 30.21. Gef. S 30.00.

2. Äthyl-sulfon. — 5 g Äthylsulfoxyd wird in einer Mischung von 80 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Salzsäure wie beim vorhergehenden Versuch oxydiert, nur unter Innehaltung einer Temperatur von etwa 30°, damit die Bildung des Sulfons gefördert wird. Der Elektrolyt wird nach Durchleiten der berechneten Strommenge eingedampft und hinterläßt 2.55 g Äthylsulfon in großen Tafeln vom

<sup>1)</sup> Mac Gowan, Soc. 51, 378 [1887].

<sup>2)</sup> R. Pummerer fand als Siedepunkt bei 15 mm Druck 88—89°. B. 43, 1401 [1910].

Schmp. 70°; bei Anwendung des Doppelten der berechneten Strommenge erhöht sich die Ausbeute auf 3.8 g oder 66%.

$(C_2H_5)_2SO_2$ . Ber. S 26.25. Gef. S 26.03<sup>1)</sup>.

#### D. *o*-Nitrobenzyl-sulfid.

Fichter und Sjöstedt haben Benzylsulfid in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure an Platinanoden glatt zum Benzylsulfoxyd oxydiert, unter der Voraussetzung, daß kein Stromüberschuß verwendet und daß die Temperatur niedrig gehalten wurde. In durchaus analoger Art läßt sich auch das *o*-Nitrobenzyl-sulfid<sup>2)</sup> in essigsaurer Lösung elektrochemisch zum *o*-Nitrobenzyl-sulfoxyd oxydieren und zwar bei Gegenwart von Salzsäure, von Salpetersäure und von Phosphorsäure. Der Versuch gelingt am besten in salzsaurer Lösung, und unter diesen Umständen mag die intermediäre Bildung eines Sulfid-dichlorides angenommen werden, das sich zum Sulfoxyd hydrolysiert. In salpetersaurer oder phosphorsaurer Lösung muß dagegen eine direkte Oxydation des Sulfids eintreten. Infolge der geringeren Löslichkeit des *o*-Nitrobenzylsulfids arbeitet man vorteilhaft bei mindestens 60°. Steigert man aber die Temperatur bis auf 100°, so tritt in salzsaurer Lösung neben dem Sulfoxyd ein anderes Produkt immer reichlicher auf, das *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyd,  $[C_6H_4(NO_2).CH_2.]_2S_2O_2$ ; durch Umlagerung und Spaltung des Sulfoxyds unter dem Einfluß der warmen Salzsäure entsteht vermutlich intermediär, analog der, von Herrmann<sup>3)</sup> und Smythe<sup>4)</sup> am Benzylsulfoxyd untersuchten Reaktion, *o*-Nitrobenzyl-disulfid, das seinerseits zum Disulfoxyd weiter oxydiert wird.

Die elektrochemische Oxydation des *o*-Nitrobenzylsulfids oder des *o*-Nitrobenzylsulfoxyds zum Sulfon gelingt an Platinanoden nicht; Stromüberschüsse veranlassen eine Spaltung, als deren Produkt der leicht nachweisbare *o*-Nitrobenzaldehyd aufgefunden wurde.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch rein chemische Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisessig, Benzylsulfid nur bis zum Sulfoxyd und nicht bis zum Sulfon oxydieren können<sup>5)</sup>. Nur Kaliumpermanganat liefert in essigsaurer Lösung aus dem Benzylsulfoxyd das Benzylsulfon<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> Die S-Bestimmung wurde nach Pringsheim durchgeführt, B. **36**, 4244 [1903]; B. **41**, 4267 [1908]; Ph. Sjöstedt, Diss., Basel 1911, S. 33.

<sup>2)</sup> M. Jahoda, M. **10**, 874 [1889], hat das *o*-Nitrobenzylsulfid, das *o*-Nitrobenzylsulfoxyd und das *o*-Nitrobenzylsulfon beschrieben.

<sup>3)</sup> B. **39**, 3812 [1906]. <sup>4)</sup> Soc. **95**, 349 [1910].

<sup>5)</sup> O. Hinsberg, B. **41**, 2836 [1908].

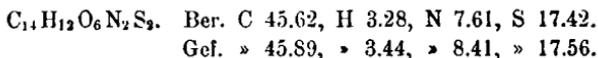
<sup>6)</sup> R. Otto und R. Lüders, B. **13**, 1284 [1880].

1. *o*-Nitrobenzyl-sulfid, oxydiert in salzsaurer Lösung.

6.1 g *o*-Nitrobenzylsulfid (Schmp. 124°) werden in einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierter Salzsäure an einer Platindrahtnetz-Anode mit einer Stromdichte von 0.06 Amp./qcm mit 64 Amp.-Min. (der berechneten Menge) bei einer Temperatur von 70–75° elektrolysiert. Beim Stehen krystallisieren weiße Nadeln des schwer löslichen *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyds in einer Ausbeute von 0.2 g (oder 3.1 %) aus; durch Einengen des Filtrats im Vakuum und Fällern mit Wasser gewinnt man 6 g *o*-Nitrobenzylsulfoxyd oder also eine Ausbeute von 93.4 %. Das Sulfoxyd läßt sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren und bildet dann sehr feine, schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 164.5°.

Führt man die Elektrolyse mit demselben Ansatz bei 100° und mit 104 Amp.-Min. durch, so erhält man 1.3 g = 17.6 % *o*-Nitrobenzylidisulfoxyd neben 4 g = 62.5 % *o*-Nitrobenzylsulfoxyd.

Das *o*-Nitrobenzyl-disulfoxyd läßt sich am besten aus Eisessig umkrystallisieren und bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 144°. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich und in Alkohol und Eisessig viel schwerer löslich als das *o*-Nitrobenzylsulfoxyd; in Aceton löst es sich leichter.

2. *o*-Nitrobenzyl-sulfid, oxydiert bei Gegenwart von Sauerstoffsäuren.

In einer Mischung von Eisessig und Phosphorsäure erhielten wir bei sonst gleicher Anordnung wie bei obigen Versuchen bis zu 80 % Ausbeute an *o*-Nitrobenzyl-sulfoxyd neben etwas *o*-Nitrobenzaldehyd; in Mischungen von Eisessig und Salpetersäure wurde eine Ausbeute von 65 % erzielt neben reichlicheren Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd. In schwefelsaurer Lösung aber trat Zerstörung ein, und es war außer geringen Mengen von Sulfoxyd kein krystallisierbares Oxydationsprodukt zu isolieren.

E. *p*-Nitrobenzyl-sulfid.

Das von Otto Fischer<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Nitrobenzyl-sulfid vom Schmp. 159° ist sehr schwer löslich und darum für solche Oxydationsversuche weniger geeignet. Dennoch gelang es durch Anwen-

<sup>1)</sup> B. 28, 1338 [1895].

derung geringer Stromdichte das *p*-Nitrobenzyl-sulfoxyd elektrolitisch zu gewinnen. Eine Spaltung der Molekel war bei mäßigem Stromüberschuß nicht zu beobachten, das entsprechende Sulfon<sup>1)</sup> aber konnte elektrochemisch ebensowenig dargestellt werden wie beim *o*-Nitrobenzylsulfid oder beim Benzylsulfid. Neben dem *p*-Nitrobenzyl-sulfoxyd erhält man ein schwer lösliches, chlorhaltiges Produkt in kleiner Menge, entweder ein Chlor-*p*-nitrobenzylsulfid oder ein Chlor-*p*-nitrobenzylsulfoxyd.

3.04 g *p*-Nitrobenzylsulfid werden in einer Mischung von 200 ccm Eisessig und 30 ccm konzentrierter Salzsäure bei 75—85° an einer großen Platinanode mit einer Stromdichte von 0.006 Amp./qcm<sup>2</sup>) mit 64 (statt 32) Amp.-Min. oxydiert. Die Kathode besteht aus Blei, das Auskrystallisieren von unverändertem Sulfid wird nach Möglichkeit durch Rühren verhindert. Schon während des Versuchs beginnt die Ausscheidung gelblicher Nadelchen des chlorhaltigen Produkts vom Schmp. 168°, von dem 0.25 g erhalten werden. Das Filtrat ergibt beim Fällen mit Wasser das schon von Veit angedeutete *p*-Nitrobenzylsulfoxyd in einer Menge von 2 g oder 63 %. Es läßt sich aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisieren und so am besten rein erhalten; aus Alkohol oder aus Eisessig kommt es in langen, feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 208—210° heraus. Ein zur Kontrolle aus dem Sulfid durch Oxydation mit warmer Salpetersäure dargestelltes Präparat war vollkommen identisch.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.02. Gef. S 9.60.

#### F. Aceton-äthylmercaptol.

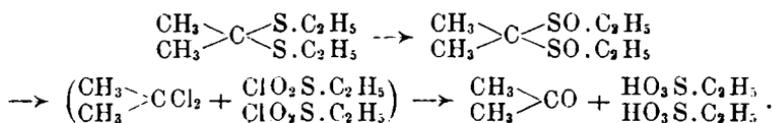
Baumann<sup>3)</sup> hat gezeigt, daß das Aceton-äthylmercaptol, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(S.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung das Di-äthylsulfon-dimethyl-methan oder Sulfonal, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(SO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, liefert. Bei der elektrolytischen Oxydation in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure erhält man aber als ausschließliche Produkte Äthan-sulfonsäure und Aceton. Die Spaltung kann nun aufgefaßt werden als eine sekundäre Reaktion, indem zuerst in normaler Reaktion das bisher unbekannte Di-äthylthionyl-2.2-propan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(SO.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, sich bildet, das seinerseits durch die Einwirkung des elektrolytisch entwickelten Chlors nach der von Spring und Winssinger<sup>4)</sup> am Äthylsulfoxyd unter-

<sup>1)</sup> I. Veit, Diss., Basel 1905, S. 43.

<sup>2)</sup> Größere Stromdichte darf man nicht anwenden, weil sonst das Sulfid der Oxydation zum Teil entgeht.

<sup>3)</sup> B. 18, 883 [1885]; 19, 2806 [1886].    <sup>4)</sup> B. 15, 445 [1882].

suchten Reaktion bei Gegenwart von Wasser zerfällt und damit die Bildung der genannten Spaltprodukte veranlaßt<sup>1)</sup>:



Ist diese Hypothese richtig, so mußte durch Ausschluß des Wassers die Isolierung des ersten Oxydationsproduktes, des Sulfoxyds, möglich sein. In der Tat ist es uns gelungen, bei der Elektrolyse in mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig das Di-äthylthionyl-2.2-propan zu isolieren und als farblose Flüssigkeit rein zu erhalten. Der Körper ist durch seinen Geruch ausgezeichnet, der von demjenigen des Aceton-äthylmercaptols durchaus abweicht, aber ihm an Widerlichkeit nicht nachsteht. Ein ähnlicher Geruch wird bei der Oxydation des Aceton-äthylmercaptols mit Permanganat beobachtet, so daß vermutlich auch bei jener Reaktion das Sulfoxyd als Zwischenstufe auftritt.

Das Di-äthylthionyl-2.2-propan läßt sich als echtes Sulfoxyd leicht zum Sulfid reduzieren und zum Sulfon oxydieren. Bei diesen Versuchen war es uns äußerst wertvoll, daß wir durch Zufall eine bequeme Reaktion zur Erkennung und Isolierung des Aceton-äthylmercaptols auffanden. Sie beruht darin, daß das Mercaptol ähnlich wie andere Sulfide — am Äthylsulfid hat schon A. Loir derartige Reaktionen untersucht<sup>2)</sup> — mit Mercurisalzen sehr beständige Additionsprodukte von den Formeln  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  liefert, in welchen nur eines der beiden Schwefelatome die Addition durch Nebervalenzbindung vermittelt. Das Mercurinitratsalz ist so beständig, daß es beim Schütteln von Aceton-äthylmercaptol mit Mercurinitrat-Lösung unter Abscheidung von Quecksilber analog der bekannten Reaktion der Mercurosalze mit Ammoniak entsteht.

### 1. Aceton-äthylmercaptol in Mischungen von Eisessig und konzentrierter Salzsäure.

4.1 g Aceton-äthylmercaptol werden in einer Mischung von 75 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und an einer Platinanode mit 0.02 Amp./qcm bei 10° mit der für die Bildung der

<sup>1)</sup> Sulfonal wird, wie wir uns überzeugt haben, bei der elektrolytischen Oxydation nicht gespalten und kann also nicht die Zwischenstufe der Reaktion darstellen.

<sup>2)</sup> A. 107, 234 [1858].

Äthansulfosäure berechneten Strommenge oxydiert. Die Kathode besteht ebenfalls aus Platin, ein Diaphragma ist unnötig. Nach beendeter Elektrolyse wird mit Wasser verdünnt und destilliert. Im wäßrigen Destillat läßt sich durch die Jodoformreaktion Aceton nachweisen neben einem Rest unangegriffenen Mercaptols. Die rückständige Lösung wird nach dem Verjagen der Salzsäure und des Eisessigs mit Bariumcarbonat neutralisiert und liefert durch Fällung mit Alkohol 9 g (statt der berechneten 9.77 g) äthan-sulfosaures Barium.

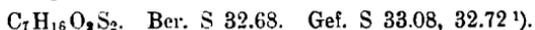


Äthansulfamid daraus:



## 2. Aceton-äthylmercaptol in Chlorwasserstoff-Eisessig bei Ausschluß von Wasser.

Eine Pulverflasche mit eingeriebenem Bimsteinstopfen nimmt den Elektrolyten auf: im Bimstein sind durch genau passende Löcher ein Gaszuleitungsrohr, ein Gasableitungsrohr, 2—3 runde Graphitstäbe als Anoden und ein Platinblech mit Drahtstiel als Kathode eingesetzt, und das Ganze dann durch Wasserglas gedichtet. 4.1 g Aceton-äthylmercaptol, gelöst in 90 ccm mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig, dem noch etwa 10 % Essigsäureanhydrid zugesetzt sind, werden nun unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas mit dem Anderthalbfachen der für die Bildung des Sulfoxyds berechneten Strommenge oxydiert, dann mit Wasser versetzt, durch Destillation von unangegriffenem Mercaptol befreit und die rückständige Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei scheidet sich etwa 1 g eines braunen Öles ab, das durch Äther von der gleichzeitig entstandenen Äthansulfosäure getrennt und, nach Ansammlung größerer Mengen, zur Reinigung im Vakuum destilliert wird. Es siedet unter 14 mm Druck bei 134—135°. Das Di-äthylthionyl-2.2-propan ist in Wasser wenig, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, und manchmal trotz wiederholter Destillation schwach bräunlich gefärbt. Es ist schwerer als Wasser (Aceton-äthylmercaptol ist leichter) und gibt mit Mercurisalzen keine Fällung. Sein widerlicher Geruch bewirkt leicht Kopfschmerzen.



<sup>1)</sup> Das Di-äthylthionyl-2.2-propan ist leicht mit blauer Flamme brennbar, und veranlaßt bei dem Versuche der Elementaranalyse durch Verbrennen mit Bleichromat Verpuffungen mit blitzartiger Feuererscheinung im Rohr, so daß keine brauchbaren Kohlenstoffzahlen erhalten wurden.

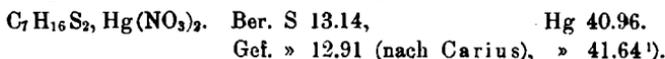
## 3. Reduktion und Oxydation des Di-äthylthionyl-2.2-propan.

1 g des Sulfoxyds gab bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure sofort das am Geruch leicht kenntliche Aceton-äthylmercaptol, das nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf beim Schütteln mit Mercurinitrat-Lösung eine reichliche Menge Mercurinitrat-Additionsprodukt (s. u.) liefert.

Andererseits gab 1 g des Sulfoxyds beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in der Wärme 0.65 g Sulfonal, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 125° schmolz.

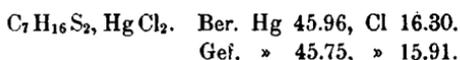
## 4. Aceton-äthylmercaptol-Mercurinitrat und -Mercurichlorid.

Das Mercurinitrat-Doppelsalz, durch Schütteln des Mercaptols mit einer wäßrigen Lösung von Mercurinitrat dargestellt, ist in Wasser unlöslich, läßt sich aber leicht aus heißem Alkohol oder aus heißem Aceton krystallisieren und bildet große, dünne, biegsame, silberglänzende Tafeln vom Schmp. 76°.



Schüttelt man Mercaptol mit Mercurinitrat-Lösung, so erhält man sofort einen schwarzen Niederschlag (empfindliche Reaktion!), dem durch Auskochen mit Aceton das Mercurinitrat-Additionsprodukt entzogen werden kann, während ein Tröpfchen Quecksilber zurückbleibt.

Das Mercurichlorid-Doppelsalz bildet einen lockeren Niederschlag, der, in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich, sich in konzentrierter Salzsäure auflöst und daraus durch Wasserzusatz in Form glänzender, weißer Flocken ausfällt. Der Körper verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.



## G. Phenyl-äthyl-sulfid.

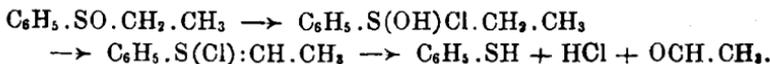
Während die symmetrisch gebauten Sulfide, Äthylsulfid und Phenylsulfid, in normaler Weise elektrochemisch zu Sulfoxyden und Sulfonen oxydiert werden, verhält sich das unsymmetrische Phenyl-äthyl-sulfid durchaus abweichend: es wird gespalten und gibt als einziges faßbares Produkt Benzol-sulfonsäure, indem es offenbar nach der Bruttogleichung:



oxydiert wird. Wenn die Spaltung nur bei Gegenwart von Wasser einträte, so wäre eine Erklärung wie beim Aceton-äthylmercaptol zulässig. Allein auch beim völligen Ausschluß des Wassers erhält man

<sup>1)</sup> elektrolytisch aus der Lösung des Salzes in konzentrierter Salzsäure.

nur Benzolsulfonsäure und nicht das erwartete Sulfoxyd. Wir nehmen darum an, es bilde sich zwar zunächst das Sulfoxyd, das aber, wie nach den Ausführungen von E. Fromm und G. Raiziß<sup>1)</sup> zu erwarten, labil ist (die SO-Gruppe ist einerseits primär, andererseits tertiär gebunden). Nach der von Th. P. Hilditch<sup>2)</sup> untersuchten Reaktion lagert es Salzsäure an, spaltet Wasser ab, und zerfällt dann in Acetaldehyd und Phenylmercaptan, deren normale Oxydationsprodukte, Essigsäure und Benzol-sulfonsäure, schließlich erhalten werden:



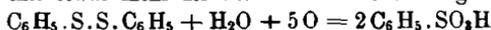
3 g Phenyl-äthyl-sulfid, nach den Angaben von K. Auwers und C. Berger<sup>3)</sup> dargestellt und vom stets anhaftenden Phenylmercaptan durch Schüteln mit Bleiacetatlösung befreit, werden in 70 ccm mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Eisessig in dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Apparat an Graphitanoden mit der berechneten Strommenge oxydiert. Nach dem Abdestillieren des Eisessig bleibt beim Eindampfen der mit Wasser vermischten Lösung ein saurer Sirup zurück, der, mit Bariumcarbonat neutralisiert, durch Einengen 3.2 g (statt der ber. 5.1 g) benzolsulfonsaures Barium lieferte. Das Salz wurde sicher identifiziert, indem es bei der Kalischmelze Phenol ergab.



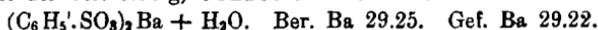
#### H. Phenyl-disulfid.

Fichter und Sjöstedt haben Benzyl-disulfid elektrochemisch glatt zu Benzyl-disulfoxyd oxydiert. Versuche mit Phenyl-disulfid ergaben ein durchaus verschiedenes Resultat, indem bei Gegenwart von Wasser an Platinanoden oxydative Spaltung in zwei Molekel Benzol-sulfonsäure eintritt, bei Ausschluß des Wassers aber an Graphitanoden überhaupt keine Veränderung zu beobachten ist. Schon R. Schiller und R. Otto<sup>4)</sup> haben festgestellt, daß Chlor bei Gegenwart von Wasser aus Phenyl-disulfid Benzolsulfochlorid erzeugt.

2.7 g Phenyl-disulfid werden in einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 15 ccm konzentrierter Salzsäure bei 40–50° an einer Platinanode mit 0.04 Amp./qcm und mit etwas mehr als der nach der Gleichung



berechneten Strommenge oxydiert, und geben nach der üblichen Aufarbeitung 5.6 g (statt der ber. 5.81 g) benzol-sulfosaures Barium.



Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, April 1912.

<sup>1)</sup> A. 374, 90 [1910]

<sup>2)</sup> B. 44, 3583 [1911].

<sup>3)</sup> B. 27, 1733 [1894].

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