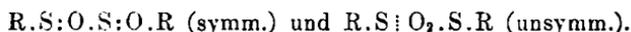


etwa nur auf chemische Prozesse anwendbar; auch für die Zustandsgleichung fester Körper, ferner für die thermoelektrischen und magnetischen, überhaupt wohl für jeden physikalischen Vorgang liefert er neue Gesichtspunkte¹⁾. Aber ebenso wie dieser neue Wärmesatz durch das eingehende Studium aller auf chemischem Gebiete vorliegenden Erfahrungen über die Beziehung der Wärme zur Arbeitsfähigkeit gefunden wurde, so dürfte auch in Zukunft sein wichtigstes Anwendungsgebiet in der Thermodynamik der stofflichen Umsetzungen liegen.

91. A. Gutmann: Über die Einwirkung von alkalischen Reduktionsmitteln auf Disulfoxyde und Sulfoxyde.

(Eingegangen am 10. Februar 1914.)

O. Hinsberg²⁾ hat in einer vor 5 Jahren erschienenen Abhandlung gezeigt, daß Naphthalin-thiosulfonsäure-naphthylester, kurz auch Naphthyl-disulfoxyd genannt, bei der Reduktion in saurer Lösung mit Natriumsulfit, Jodwasserstoff und Eisessig Naphthyl-disulfid lieferte, und daraus auf eine symmetrische Konstitution der Thiosulfonsäureester geschlossen, statt der bis jetzt allgemein geltenden unsymmetrischen, welche von R. Otto und A. Rössing³⁾ infolge der Entstehung von Disulfid, Sulfinat und kleiner Mengen Mercaptan bei der Einwirkung von Lauge auf Thiosulfonsäureester aufgestellt worden ist:



Es war daher von Interesse, über den Verlauf der Reaktion zwischen Thiosulfonsäureester und so schwachen alkalischen Reduktionsmitteln, wie sie das Arsenit und das Cyanid-Sulfid darstellen, Näheres zu erfahren.

Von den Thiosulfonsäureestern war zu erwarten, daß sie in Anbetracht der zweiwertigen und gleichartigen Bindung ihrer zwei Sauerstoffatome, wie sie bei einer symmetrischen Konstitution angenommen werden muß, mit den genannten Reduktionsmitteln überhaupt nicht oder im Falle der Einwirkung durch Abgabe von beiden unter sich ganz gleichgebundenen Sauerstoffatomen, wie nach O. Hinsberg in saurer Lösung, unter Reduktion zu Disulfiden, aus welchen sie ja auch durch Behandeln mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Wasserstoffsperoxyd entstehen, reagieren würden. Da-

¹⁾ Vergl. darüber meine Zusammenstellung, Kgl. Akad. d. Wiss. 1913, 972.

²⁾ B. 41, 4298 [1908]. ³⁾ B. 19, 1240 [1886].

gegen ist mit der Abgabe von einem Atom Sauerstoff und Bildung von Sulfinat nur die unsymmetrische Konstitution vereinbar. Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, ist das letztere der Fall: Die Disulfoxyde geben an Arsenit ein Atom Sauerstoff ab, dabei werden sie selbst zu Sulfinaten und Mercaptan reduziert.

Dieses Verhalten der Disulfoxyde ist aber ein weiterer Beweis einerseits für die Verschiedenartigkeit der in den Disulfoxyden $R_2S_2O_2$ vorhandenen 2 Sauerstoffatome nicht nur in Bezug auf ihre Wertigkeit und ihre Bindung, sondern auch auf ihre Reaktionsfähigkeit, andererseits aber auch für das Vorhandensein einer »reaktiven« Atomgruppe¹⁾, wie ich es bei einer Reihe von Verbindungen zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens gegenüber so schwachen Reduktionsmitteln, wie sie das Arsenit und Cyanid-Sulfid darstellen, angenommen habe.

Einwirkung von Natriumarsenit auf *p*-Toluol-thiosulfonsäure-äthylester.

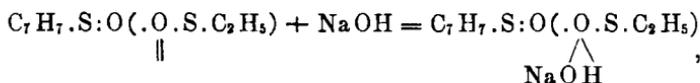
6 g Ester, mit der doppelten Menge Alkohol gemischt, wurden in einer Druckflasche mit einer Auflösung von 4 g As_2O_3 in 50 g 25-prozentiger Natronlauge im kochenden Wasserbade unter häufigem, tüchtigem Schütteln mehrere Stunden erhitzt. Beim Öffnen der Flasche machte sich ein starker Geruch nach Äthylmercaptan bemerkbar. Die Flüssigkeit zeigte mit Nitroprussidnatrium Violett färbung. Am Boden befand sich eine große Menge wasserheller Krystallnadeln, welche die Reaktionen von Natriumarsenat zeigten. Auf Zusatz von Alkohol fielen aus der Mutterlauge nochmals Krystalle von Arsenat aus, während das überschüssige Arsenit sich als dicker Sirup abgeschieden hatte. Die darüber stehende alkoholische Flüssigkeit enthielt außer Äthylmercaptan — im Destillat mit Quecksilberoxyd als das bei 77° schmelzende Quecksilberäthyl-mercaptid identifiziert — *p*-toluol-sulfinsaures Natrium.

Zur näheren Feststellung des letzteren wurde die alkoholische Lösung, nach Entfernung des Äthylmercaptans durch Destillation mit 50-prozentiger Natronlauge, Alkohol und Benzylchlorid mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. In der restierenden Flüssigkeit war nach dem Eindampfen ein Brei von Krystallnadeln abgeschieden, welche aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 144°

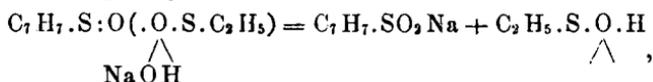
¹⁾ B. 45, 821 [1912].

zeigten. Die Krystalle waren *p*-Tolyl-benzyl-sulfon, welches nach R. Otto¹⁾ einen Schmelzpunkt von 144—145° besitzt.

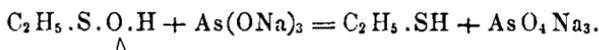
Die Reaktion dürfte damit nach den folgenden Gleichungen verlaufen sein, wobei zuerst Absättigung der reaktiven Atomgruppe unter Anlagerung von NaOH an das die Reaktivität bedingende vierwertige Sauerstoffatom stattfindet nach:



dann Zersetzung dieser Zwischenphase (Hydrolyse) in Sulfinat und Äthyl-thiohydroperoxyd nach:



und schließlich die reduzierende Wirkung des Arsenits eintritt, indem der Reaktivität besitzende Sauerstoff dem $C_2H_5.S.O.H$ entzogen wird und sich direkt an das Arsenit anlagert nach:



Einwirkung von Kaliumcyanid-Kaliumsulfid auf *p*-Toluol-thiosulfonsäure-äthylester.

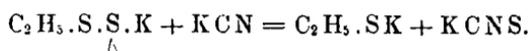
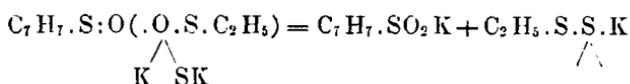
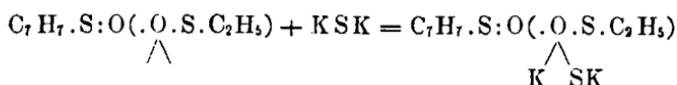
Erwärmt man eine Mischung von 4 g Ester und 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung, welche frei von Thiosulfat und Polysulfid sein muß, mit einer alkoholisch-wässrigen Lösung von 1.5 g Kaliumcyanid am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung bald gelb. Zu gleicher Zeit tritt ein starker Geruch nach Äthylmercaptan auf. Nach kurzem Erhitzen verschwindet die Gelbfärbung und die Lösung ist wieder farblos. Diese Lösung zeigt nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Sulfides mit Cadmiumcarbonat die nachfolgenden Reaktionen:

1. Mit Benzylchlorid und starker Natronlauge mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzt, hinterbleibt beim Eindampfen ein krystallinischer Rückstand, aus welchem durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol *p*-Tolyl-benzyl-sulfon vom Schmp. 144° gewonnen wurde, was auf die Entstehung von Sulfinat schließen läßt.

2. Mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzt, färbt sich die Lösung tief-blutrot, Anwesenheit von Rhodanat.

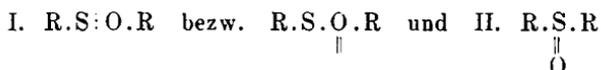
¹⁾ B. 13, 1278 [1880].

Der Verlauf der Reaktion dürfte hier in derselben Weise wie bei Arsenit unter Zwischenbildung von gelbem Äthyl-kaliumhydro-persulfid nach den folgenden Gleichungen stattgefunden haben:



II. Sulfoxyde.

Den Sulfoxyden, welche bekanntlich durch Behandeln von Mercaptiden mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Wasserstoff-superoxyd entstehen und als halbseitig geschwefelte Dialkyl-peroxyde betrachtet werden können, werden allgemein deshalb die für Wasserstoffsulfoxyde möglichen zwei Konstitutionsformeln¹⁾:



zugeschrieben.

Wenn den Sulfoxyden die Konstitutionsformel I mit der reaktiven Atomgruppe .S:O. bzw. .S.O., abgeleitet vom normalen Wasserstoffsulfoxyd, zukommt, so mußten sie auch wie Sulfoxyde bereits in der Kälte oder doch wenigstens in Wasserbadwärme Alkaliarsenit zu Alkaliarsenat und Alkali-Cyanid-Sulfid zu Alkalirhodanat zu oxydieren vermögen. Dagegen ist bei Konstitutionsformel II (Isowasserstoffsulfoxyd-Formel) zu erwarten, daß keine Einwirkung stattfindet.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Benzylsulfoxyd, welches den richtigen Schmp. 133° zeigte, verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. E. Fromm, Freiburg.

2.3 g Benzylsulfoxyd, in 25 g Alkohol gelöst, wird in einer Druckflasche mit einer Lösung von 2 g As₂O₃ in 16 g 15-prozentiger ausgekochter Natronlauge und 15 g Wasser im Wasserbade unter häufigem Umschütteln mehrere

¹⁾ Gegen saure Reduktionsmittel verhalten sich die Sulfoxyde wie Sulfoxyde, indem sie aus Jodkalium in saurer Lösung Jod frei machen, weshalb ihnen von A. Saytzeff (A. 139, 354 [1866]) die Konstitutionsformel I zugeschrieben wurde. Nach E. Fromm und O. Achert (B. 36, 543 [1903]) kommt ihnen besser Formel II zu, da sie mit Zink und Salzsäure Mercaptid liefern.

Stunden erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit, welche schwach nach Benzaldehyd und Benzylmercaptan riecht, scheidet eine große Menge Krystalle in Platten aus, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 133° zeigten und somit unverändertes Benzylsulfoxyd sind. Die restierende Flüssigkeit rasch eingedampft war nicht zum Krystallisieren zu bringen, auch nicht auf Zusatz von Alkohol. Es war somit kein Arsenat gebildet worden. Benzylsulfoxyd mit einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Kaliumcyanid-Kaliumsulfid (thiosulfat- und polysulfid-frei) gekocht, zeigte auf Zusatz von Salzsäure und Ferrichloridlösung keine Rotfärbung. Rhodanat war somit nicht gebildet worden. Ebenso wenig vermochte Benzylsulfoxyd eine alkalische Lösung von Alkalisulfit beim Kochen zu Sulfat zu oxydieren.

Dieses negative Verhalten der Sulfoxyde gegen die genannten alkalischen Reduktionsmittel spricht zugunsten der keine reaktive Gruppe enthaltenden Konstitutionsformel II (Isowasserstoffsulfoxyd).

Im Anschluß hieran habe ich noch eine Reihe von Verbindungen, wie *p*-Toluol-sulfonsäure-äthylester, dargestellt durch vorsichtige Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid¹⁾ auf Äthylalkohol, symmetrisches Diäthylsulfid (C. A. F. Kahlbaum), oxyäthyl-thio-kohlensaures Natrium (sog. xanthogensaures Natrium), Dimethylsulfat und Natriumäthylsulfat, *p*-Tolyl-äthyl-sulfon und *p*-Tolyl-benzyl-sulfon in der vorstehenden Weise auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Natriumarsenit untersucht. Dabei habe ich die Beobachtung gemacht, daß diese Natriumarsenit nicht zu Natriumarsenat zu oxydieren vermögen. Sie enthalten somit gleichfalls keine reaktive Atomgruppe.

Weißenburg in Bayern, Februar 1914.

¹⁾ *p*-Toluol-sulfochlorid vermag infolge Vorhandenseins einer reaktiven Atomgruppe $C_7H_7.S(O).O.Cl$ (B. 42, 480 [1909]) Natriumarsenit und Kalium-Cyanid-Sulfid glatt zu Natriumarsenat bzw. Kaliumrhodanat zu oxydieren unter Zwischenbildung von $Na.O.O.H$, Natriumhydroperoxyd, bzw. $Na.O.S.H$, Natriumhydroopersulfid.