

117 H. Baggesgaard-Rasmussen: Über die Verseifung des Diäthylsulfits.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 29. März 1919.)

Bei der Verseifung des Diäthylsulfits ist angenommen worden, daß eine anomale Reaktion vor sich geht, indem das Verseifungsprodukt unter anderem Äthansulfonat enthalten sollte¹⁾, während es doch zu erwarten war, daß sich nur Sulfid und Alkohol bilden würden. Da das Problem noch nicht zu einer endgültigen Lösung gelangt ist, habe ich es einer kritischen Behandlung unterworfen.

Zur Orientierung wird hier zunächst eine kurze Übersicht folgen. Ebelmann und Bouquet²⁾, welche als die ersten das Diäthylsulfid hergestellt haben, erwähnen keinerlei Unregelmäßigkeiten bei dem Verseifungsprozeß; diese Forscher haben sogar den Schwefelgehalt der Verbindung dadurch festgestellt, daß sie nach beendigter Verseifung durch alkoholisches Kali mittels Chlors oxydierten und die dadurch gebildete Sulfatmenge auf dem gewöhnlichen Wege bestimmten. Hierdurch konnte natürlicherweise die Sulfonatmenge nicht bestimmt werden. Ihre Analysenresultate sind etwas zu niedrig ausgefallen: 22.97 % S, anstatt 23.23 % Carius³⁾, der die Alkylsulfite genau studiert hat, meint zuerst, daß sich Kaliumäthansulfonat bei der Verseifung bildet, zeigt jedoch in einer späteren Arbeit, daß das sich bildende Salz Kaliumäthylsulfat ist.

Endemann⁴⁾ isoliert nach Verseifung mittels Kalis in 50-proz. Alkohol ein Salz, welches nach seiner Analyse die Zusammensetzung $C_2H_5KSO_3$ hat. Auf einige — nicht eben befriedigende — Reaktionen gestützt, nimmt er an, daß das Salz Kaliumäthansulfonat ist. Warlitz⁵⁾, welcher auf ähnliche Weise arbeitet, gelangt zu einer Verbindung derselben Zusammensetzung, meint aber, daß hier Kaliumäthylsulfid vorliegt. Insofern die Verbindungen isomer sind, besagen die übrigens befriedigenden quantitativen Untersuchungen nichts. Unter den qualitativen Reaktionen fehlt, was sowohl Carius⁶⁾ wie Würtz⁷⁾ betonen, die einzig entscheidende, nämlich, daß die Verbindung sich zu Alkalisulfid und Alkohol verseifen ließe.

Etwa 30 Jahre später nehmen Rosenheim und Liebknecht⁸⁾ die Frage wieder auf. Sie gelangen zu dem Resultat, daß der Ver-

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. 1, Teil 1, S. 308.

²⁾ A. ch. [3] 17, 158 [1845].

³⁾ A. 111, 221 [1859]; 114, 140 [1860]. ⁴⁾ A. 140, 339 [1866].

⁵⁾ A. 143, 75 [1867]. ⁶⁾ J. pr. [2] 2, 262 [1870].

⁷⁾ A. ch. [4] 12, 493 [1867]. ⁸⁾ B. 31, 405 [1898].

seifungsprozeß in der Kälte eine sehr lange Zeit, ja mehrere Monate in Anspruch nimmt und daß die Reaktionsprodukte außer Sulfit und Sulfat auch Kaliumäthansulfonat enthalten. In einer späteren Arbeit beschreiben Rosenheim und Sarrow¹⁾ die Darstellung des Kaliumäthylsulfits und bestätigen im übrigen die früheren Versuchsergebnisse.

In letzter Zeit hat Arbusow²⁾ die Frage einer gründlichen Untersuchung unterzogen. Er gelangt zu dem Resultat, daß die Verseifung sehr schnell, beinahe augenblicklich, vorstatten geht; außerdem findet er die größte Menge des sich bildenden Sulfits wieder. Die Reaktion verläuft also in den Hauptzügen normal; jedoch isoliert er zu wiederholten Malen geringe Mengen von Kaliumäthansulfonat, und dieses Salz wird identifiziert, sowohl durch Bestimmungen quantitativer wie qualitativer Art. Wenn schon die Bildung von Äthansulfonat hierdurch außer Zweifel gestellt ist, haben wir auf die Frage, wie dieses Salz entsteht, doch noch keine Antwort erhalten.

Da die zitierten Verfasser unzweifelhaft mit reinen Präparaten gearbeitet haben, ist das anomale Resultat der Reaktion offenbar nicht auf Rechnung möglicher Unreinheiten zu schreiben.

Es ergeben sich die folgenden Möglichkeiten:

1. daß Diäthylsulfit sich während der Verseifung umlagern, oder
2. daß unverseiftes Diäthylsulfit mit Alkalisulfit unter Bildung von Äthansulfonat reagieren könnte.

In Bezug auf erstere Möglichkeit ist zu sagen, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, Diäthylsulfit zu Äthyläthansulfonat umzulagern, obwohl dies zu wiederholten Malen versucht wurde, teils durch einfaches Erhitzen³⁾, teils durch Erhitzung mit Äthyljodid⁴⁾; doch ist es Arbusow (l. c.) gelungen, wenn auch mit geringer Ausbeute, Dimethylsulfit durch Methyljodid zu Methyl-methansulfonat umzulagern. Die Versuche, welche ich zwecks Umlagerung des Diäthylsulfits unternommen habe, sind ebenfalls ohne Erfolg geblieben.

Eine Umlagerung von primär gebildetem Alkaliäthylsulfit zu Alkaliäthansulfonat während der Verseifung ist gleichfalls ausgeschlossen, denn Arbusow hat gezeigt, daß Kaliumäthylsulfit sich auf normale Weise verseift.

Die zweite Möglichkeit scheint mehr Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, denn die Sulfonate werden sehr leicht aus Alkalisulfiten und Alkalijodiden gebildet. Zu erwähnen ist, daß Bender und

¹⁾ B. 38, 1298 [1905].

²⁾ *Z.* 41, 429 [1909]. Auszug in B. 42, 4690 [1909]; Referat in C. 1909, II 684.

³⁾ A. 223, 273 [1884]. ⁴⁾ A. 241, 252 [1887].

Collmann¹⁾ gezeigt haben, daß Alkyljodide und Sulfite beim Erhitzen auf 130—150° Alkylsulfonate bilden. Hemilian²⁾ wies nach, daß der Prozeß schon bei Siedehitze vor sich geht, und Arbusow und Pischtschimuka³⁾ erkannten, daß er auch bei gewöhnlicher Temperatur schnell verläuft.

Auf Grundlage dieser Tatsachen hatte ich mir die Anschauung gebildet, daß die Bildung des Äthansulfonat möglicherweise durch Einwirkung von unverseiftem Diäthylsulfid auf Alkalisulfid veranlaßt werde. Analoge Vorgänge mit Alkylsulfaten sind allgemein bekannt, z. B. haben Kaufler und Pomeranz⁴⁾, sowie Walden⁵⁾ gezeigt, daß Nitroparaffine und Nitrile durch Alkylierung der entsprechenden Alkalisalze mit Alkylsulfaten in wäßriger Lösung gebildet werden können.

Die Reaktion $\text{Na}_2\text{SO}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO} \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \text{---} \text{S} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ lag deshalb meiner Meinung nach innerhalb der Grenzen der Möglichkeiten; es soll im Folgenden gezeigt werden, daß der Prozeß in der Tat so verläuft.

Versuche.

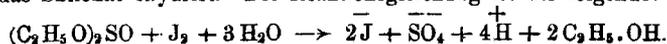
Das angewandte Diäthylsulfid war aus Schwefelchlorür oder Thionylchlorid und Äthylalkohol dargestellt. Sdp. 158.3° bei 765 mm (korr.)

Schwefelbestimmung nach Carius:

0.1408 g Sbst.: 0.2394 g BaSO₄.

Ber. S 23.32. Gef. S 23.23.

Daß mein Diäthylsulfid nicht durch Äthansulfonat verunreinigt war, wurde durch das Oxydieren einer kleinen Probe mit einem Überschuß von Jod in saurer Lösung konstatiert; hierdurch wird nur das Diäthylsulfid, nicht aber das Sulfonat oxydiert. Die Reaktionsgleichung ist die folgende:



Die übriggebliebene Jodmenge wurde nun durch 0.05-n. Na₂S₂O₃-Lösung bestimmt, und die in der entfärbten Flüssigkeit gebildete Säuremenge durch 0.1-n. NaOH-Lösung festgestellt.

Es wurden 0.1013 g Diäthylsulfid 24 Stunden in einer zugeschmolzenen Flasche mit 20 ccm 0.1-n. Lösung geschüttelt:

Verbraucht 14.70 ccm 0.1-n. Jod, 0.1014 g Diäthylsulfid entsprechend,

» 39.10 » 0.1-n. NaOH, 0.1004 g » »

Nach dieser Probe ist das Präparat als rein anzusprechen. Um einen Überblick über den Verlauf des Verseifungsprozesses zu be-

¹⁾ A. 148, 97 und 101 [1868]. ²⁾ A. 168, 145 [1873].

³⁾ *JK.* 41, 454 [1909]. ⁴⁾ M. 22, 495 [1901].

⁵⁾ B. 40, 3214, 4301 [1907].

kommen, habe ich eine Reihe von Verseifungsversuchen sowohl mit Basenüberschuß als auch mit der äquivalenten Basenmenge ausgeführt; bei diesen Versuchen gelangten sowohl die verbrauchte Basenmenge als auch die gebildete Sulfitmenge zur Bestimmung.

Die alkalimetrischen Titrierungen wurden mit Phenol-phthalein als Indicator in der Weise ausgeführt, daß die Lösung zuerst einen geringen Überschuß (0.10—0.15 ccm) von 0.1-n. HCl enthielt, wonach bis zur Rotfärbung mit 0.1-n. NaOH zurücktitriert wurde.

In dieser Weise wird H_2SO_3 , für welche $K_2 = 10^{-5.31}$ ist, als zweibasische Säure titriert¹⁾. Die Sulfitmenge wurde jodometrisch in der Weise bestimmt, daß die Sulfidlösung in einen gemessenen Überschuß von 0.1-n. Jod, wozu 5 ccm etwa 4-n. HCl gesetzt waren, abpipettiert wurde.

Die unverbrauchte Jodmenge wurde mit 0.05-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert²⁾. Die Verseifungsversuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß 0.3—0.5 g Diäthylsulfid in einer Flasche, die sich zuschmelzen ließ, abgewogen wurden, wonach die Flasche ganz mit KOH- oder NaOH-Lösung von bekanntem Gehalt gefüllt wurde. Die zugeschmolzenen Flaschen rotierten im Thermostaten oder wurden im Dampfbade mit variierender Reaktionszeit erwärmt. Die Flaschen wurden nun geöffnet und der Inhalt in einen 100-ccm-Meßkolben übergespült, der bis zum Teilstrich gefüllt wurde. Zur Füllung des Kolbens und zum Nachspülen der Flasche wurde frisch ausgekochtes Wasser, welches mit Wasserstoff gesättigt war, gebraucht. In 20 ccm der Lösung wurden nun gleich die Basen- und Sulfitmengen bestimmt. Das Sulfid oxydiert sich leicht; Titrierungen, welche mit 8—10 Minuten Zwischenraum ausgeführt wurden, ergaben z. B. eine Differenz von 0.10—0.15 ccm 0.05-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wenn die Lösung in einem nicht ganz verschlossenen Kolben aufbewahrt wurde.

Die beigegefügte Tabelle (I) zeigt die Resultate der Verseifung mit einem großen Überschuß von Base bei gewöhnlicher Temperatur. Der Unterschied zwischen den Resultaten der alkalimetrischen und der jodometrischen Titrierungen beträgt gewöhnlich etwa 1—2 %. Vielleicht rührt dieser Unterschied — trotz aller angewandten Mühe. — von einer Oxydation des Sulfids zum Sulfat her; um die Größenordnung dieser Oxydierung zu ermitteln, habe ich 20 ccm der Lösung in einem wohlverkorkten Reagierzylinder mit ausgekochter HCl und BaCl_2 auf Sulfat geprüft. Die gebildete Trübung war immer bedeutend geringer als diejenige, welche durch 0.3 ccm 0.1-n. H_2SO_4 unter denselben Umständen gebildet wurde (0.3 ccm ist die größte Differenz zwischen den alkalimetrischen und den jodometrischen Bestimmungen).

¹⁾ Fr. 56, 19, 87 [1917].

²⁾ A. 242, 94 [1887]; Z. Ang. 1904, 580; Am. Soc. 39, 364 [1917].

Tabelle I.

Verseifungszeit Stunden	Basenmenge	Basen- Überschuß Mol.	Verbrauch		Gefunden		Abgewogen g	Differenz zwischen alkalimetr. und jodometr. Bestimmung: %
			ccm 0.1-n. Lauge	ccm 0.1-n. Jod	alkalimetr. g	jodometr. g		
2	25 ccm 1-n. NaOH	ca. 2.60	14.80	14.50	0.5106	0.5008	0.5078	2
0.75	20 ccm 1-n. NaOH	ca. 2.50	11.50	11.30	0.3968	0.3899	0.3958	1.5
0.38	20 ccm 1-n. KOH	ca. 3.00	10.30	10.10	0.3554	0.3485	0.3512	2
20	20 ccm 2.2-n. KOH	ca. 9.00	9.30	9.25	0.3209	0.3191	0.3190	0.6
20	15 ccm 2.2-n. KOH	ca. 5.60	10.80	10.85	0.3554	0.3571	0.3582	— 0.5
20	15 ccm 2.2-n. KOH	ca. 4.50	15.00	14.85	0.5175	0.5123	0.5219	1.0
20	15 ccm 2.2-n. KOH	ca. 5.80	9.90	9.80	0.3416	0.3381	0.3378	1.0
1.5	10 ccm 4.4-n. KOH	ca. 6.30	14.00	14.10	0.4880	0.4865	0.4930	— 0.3
1.5	10 ccm 4.4-n. KOH	ca. 6.40	14.60	14.10	0.5037	0.4968	0.4971	1.4

Eine Bildung von Sulfonat würde, etwa so wie eine Oxydation des Sulfits, zu niedrige jodometrische Werte geben; der Unterschied zwischen den alkalimetrischen und den jodometrischen Bestimmungen ist jedoch so gering, daß nichts Sicheres hieraus zu schließen ist.

Bei diesen Versuchen war die Mischung beim Beginn des Prozesses nicht homogen, denn das Alkylsulfat wurde erst während der Verseifung gelöst. Durch die Anwendung einer Lösung, die 20 % Alkohol enthielt, statt der wäßrigen Basenlösung, erhielt ich gleich eine homogene Mischung; die Resultate der hiermit angestellten Versuche sind in der Tabelle II angegeben. Die Versuchstechnik war wie früher, die Basenlösung war 1-n., der Basenüberschuß ca. 50 %.

Tabelle II.

	Verbrauch		Gefunden		Abgewogen g	Differenz zwischen alkalimetr. und jodometr. Bestimmung %
	ccm 0.1-n. Lauge	ccm 0.1-n. Jod	alkali- metr. g	jodo- metr. g		
6 Stdn. bei 18°	13.80	13.75	0.4761	0.4744	0.4759	0.4
	9.25	9.05	0.3191	0.3122	0.3127	2.2
30 Min. in Dampf	11.70	11.65	0.4037	0.4019	0.4118	0.5
	14.45	14.05	0.4985	0.4847	0.4919	2.5
	9.70	9.60	0.3347	0.3312	0.3369	1.0
	9.60	9.50	0.3312	0.3278	0.3347	1.0

Das allgemeine Resultat dieser Verseifungsversuche ist also, daß die jodometrischen Bestimmungen immer ein wenig (gewöhnlich etwa 2 %) niedriger ausfallen, als die alkalimetrischen; die gebildete Sulfonatmenge kann also nur gering sein. Um zu sehen, ob die Reaktionsprodukte beim Stehen — was höchst unwahrscheinlich war — Sulfonat bilden konnten, habe ich ca. 2 g Diäthylsulfid in einen Meßkolben, der 500 ccm hielt, in 100 ccm Alkohol gelöst; zu dieser Lösung wurden alsdann 50 ccm 1.108-n. KOH-Lösung gesetzt und der Kolben alsdann bis zum Teilstrich mit ausgekochtem, wasserstoffgesättigtem Wasser gefüllt. Die Flüssigkeit wurde augenblicklich auf 50 ccm-Flaschen verteilt, welche ganz gefüllt und mit paraffinierten Stöpseln verkorkt wurden. Zu verschiedenen Zeiten wurden nun 25 ccm zur alkalimetrischen und 25 ccm zur jodometrischen Bestimmung genommen. Das Resultat ist in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III.

Stunden	A) 1.971 g Diäthylsulfid in 500 ccm			B) 2.025 g Diäthylsulfid in 500 ccm		
	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. Jod	Berechnet	ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. Jod	Berechnet
3	14.10	14.15	14.28	14.30	14.40	14.50
27	14.20	14.15		14.40	14.45	
58	14.15	14.15		14.40	14.40	
102	14.20	14.15		14.35	14.40	
145	14.00	14.15		14.30	14.35	
313	14.05	14.15		14.35	14.30	
505	14.00	14.10		14.40	14.25	

A hat sich in Wirklichkeit nicht verändert; der Sulfid-Inhalt in B ist ungefähr um 1% zurückgegangen.

Noch ein paar Versuche mit größeren Mengen von Sulfid und unter längeren Stehen sind hier zu nennen:

5.281 g Diäthylsulfid wurden in einer zugeschmolzenen Flasche mit 50 ccm 4.375-n. KOH-Lösung (ca. 24.4 g KOH in 100 ccm der Lösung) 22 Tage geschüttelt. Nach dem Verlauf von 10 Tagen war die Mischung klar.

1 ccm wurde jodometrisch und alkalimetrisch geprüft.

Verbraucht 14.35 ccm 0.1-n. Jod. Gef. 5.123 g Diäthylsulfid (+ 3%).

» 15.25 » » » » 5.261 g » (+ 0.4%).

Der Unterschied (2.6%) zwischen der alkalimetrischen und der jodometrischen Bestimmung entspricht folglich demjenigen der vorhergehenden Versuche. Durch Sättigung des Restes der Lösung mit CO₂, Eintrocknen auf dem Wasserbade, Ausziehen mit 90-proz. Alkohol und Verdampfen werden 0.18 g eines Salzes erhalten, das noch ein wenig Sulfid und Sulfat enthielt.

Nach dem Umkrystallisieren aus einer geringen Menge Alkohol wurde 0.1 g Salz gewonnen, das sulfat- und sulfidfrei war; dieses Salz schmolz beim Erhitzen, verkohlte während des Schmelzprozesses und wurde bei höheren Temperaturen zersetzt unter Entwicklung von Äthylmercaptan. Diese Reaktionen deuten auf Sulfonat hin; zur Kontrolle ist in jedem Falle eine Probe mit Natriumäthansulfonat ausgeführt worden.

Bei zwei anderen Versuchen wurde nur die gebildete Menge Sulfid bestimmt:

0.9806 g Diäthylsulfid, mit 10 ccm KOH-Lösung (ca. 4.4-n.) versetzt, Reaktionszeit 26 Tage; gef. 0.9591 g Diäthylsulfid (+ 2.0%).

0.9667 g Diäthylsulfid, mit 10 ccm KOH-Lösung (ca. 4.4-n.) versetzt, Reaktionszeit 20 Tage; gef. 0.9419 g Diäthylsulfid (+ 2.5%).

Bei diesen Versuchen ist immer ein größerer Basenüberschuß angewandt und die Verseifung des gelösten Alkylsalzes deshalb sicher sehr schnell vonstatten gegangen. Um den Einfluß einer langsamen Verseifung auf das Resultat zu erkennen, wurde die Verseifungsgeschwindigkeit einer 0.1-mol. Lösung bei 70° mit der äquivalenten Basenmenge bestimmt.

Um Oxydation zu vermeiden, wurde während des ganzen Prozesses ein Wasserstoffstrom durch die Flüssigkeit geleitet. Die Messungen in Tabelle IV und die beigelegte Kurve (S. 1077) zeigen, daß die jodometrischen Bestimmungen niedriger ausfallen als die alkalimetrischen.

Tabelle IV.

t	x	x	K	K	
Zeit in Min.	ccm 0.02-n. NaOH	ccm 0.02-n. Jod	alkalimetr.	jodometr.	
2	1.65				
4		1.25		90.10 ⁻⁵	
12	4.15		110.10 ⁻⁵		
14		8.20		74.10 ⁻⁵	
23	6.20		98.10 ⁻⁵		
26		5.40		78.10 ⁻⁵	
42	8.50		89.10 ⁻⁵		
44		7.75		79.10 ⁻⁵	
55	9.90		90.10 ⁻⁵		
57		9.80		85.10 ⁻⁵	
192	15.35		88.10 ⁻⁵		
196		14.70		84.10 ⁻⁵	
14 Stunden	19.90	19.80	95.10 ⁻⁵	82.10 ⁻⁵	Mittel

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{x}{A-x};$$

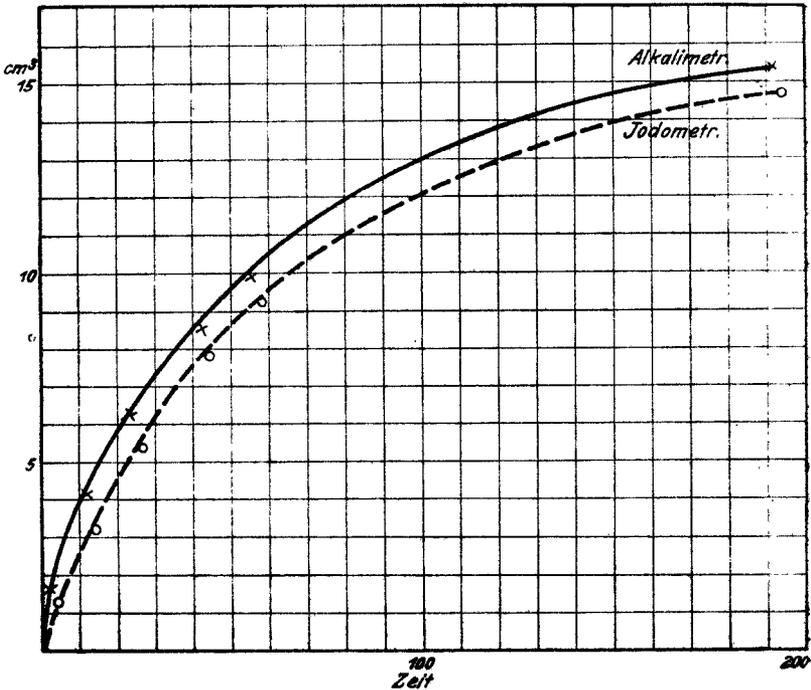
A alkalimetr. = 19.90 ccm.

A jodometr. = 19.80 ccm.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten stimmen annähernd mit denjenigen eines bimolekularen Prozesses; es handelt sich hier jedoch sicher um eine Folgereaktion, und eine gründlichere Untersuchung der Kinetik der Verseifung wird deshalb in einer späteren Arbeit folgen.

Außerdem habe ich noch einige Verseifungsversuche mit der äquivalenten Basenmenge vorgenommen; die Versuche wurden in zugeschmolzenen Flaschen in der gewöhnlichen Weise durchgeführt.

Die Basenlösung war 0.2-n. KOH-Lösung; die Verseifungszeit 12 Stunden bei 18°.



Es ergab sich das folgende Resultat (Tabelle V):

Tabelle V.

Verbrauch		Gefunden		Abgewogen	Differenz zwischen alkalimetr. und jodometr. Bestimmung
ccm 0.1-n. KOH	ccm 0.1-n. Jod	alkalimetr. g	jodometr. g		
11.80	11.40	0.4071	0.3993	0.4056	4
10.50	10.35	0.3623	0.3537	0.3653	1.5
10.05	9.65	0.3467	0.3329	0.3526	4
11.05	10.80	0.3812	0.3726	0.3900	2.3

Die Differenz zwischen den alkalimetrischen und den jodometrischen Bestimmungen ist hier etwas größer als bei den früheren Versuchen. Bei einem Versuche mit einer größeren Menge Diäthylsulfid wurde auch Äthansulfonat isoliert.

7.48 g Diäthylsulfid wurden in 24 Stunden mit der äquivalenten Menge Kaliumhydroxydlösung (30 ccm) geschüttelt. Durch jodometrische Bestimmungen wurde eine 7.14 g Diäthylsulfid entsprechende Sulfidmenge (— 4.5 %) gefunden. Aus der Lösung isolierte ich in der früher besprochenen Weise 0.25 g Kaliumäthansulfonat, welches die charakteristischen qualitativen Reaktionen gab.

Die Bildung von Äthansulfonat ist durch diese Versuche erhärtet worden. Als Beweis meiner Hypothese, daß das gebildete Äthansulfonat auf eine Einwirkung von unverseiftem Diäthylsulfid auf Alkalisulfid zurückzuführen ist, kann ich noch ein paar Versuche mitteilen:

5 g Diäthylsulfid wurden 24 Stunden mit einer Lösung von 10 g Natriumsulfid in 100 ccm Wasser geschüttelt. Nur eine geringe Menge des Diäthylsulfids hatte reagiert, denn nach dem Ausziehen des Gemisches mittels Äthers, Trocknen der ätherischen Lösung über CaCl_2 und Verdampfen des Äthers wurden 4.65 g Diäthylsulfid wiedergewonnen. Selbstverständlich ist die Genauigkeit dieses Versuchs nicht groß. Aus der wäßrigen Lösung wurde in der gewöhnlichen Weise 0.35 g Natriumäthansulfonat isoliert. Nach Umkrystallisieren aus 96-proz. Alkohol war das Salz sulfat- und sulfidfrei und hatte auch die richtige Zusammensetzung, denn die Natriumbestimmung gab das folgende Resultat:

0.1670 g $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NaSO}_3$: 0.0894 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 17.4. Gef. Na 17.4.

Bei einem andern Versuche wurden 5 g Diäthylsulfid mit 10 g Natriumsulfid und 100 g Wasser in einer zugeschmolzenen Flasche auf dem Wasserbade 6 Stunden erwärmt. Aus der Mischung isolierte ich 2.2 g Natriumäthansulfonat, welches nach Reinigung durch Umkrystallisieren identifiziert wurde.

0.3169 g $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NaSO}_3$: 0.1696 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 17.4. Gef. Na 17.3.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich infolgedessen so zusammenfassen:

Die Verseifung von Diäthylsulfid mit Basen verläuft im wesentlichen völlig normal; wenn die Verseifung relativ langsam vorgenommen wird, z. B. mit der äquivalenten Basenmenge, werden geringe Mengen von Äthansulfonat gebildet, etwa 4—5 % des berechneten Betrages. Die Bildung dieses Salzes wird durch die Einwirkung von Diäthylsulfid auf das gebildete Alkalisulfid verschuldet.

Die Besprechung dieser Reaktionen, sowie der Einwirkung von Alkyljodid auf Sulfite wird in einer späteren Arbeit stattfinden.

Es ist mir beim Schluß dieser Arbeit eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Chef, Hrn. Prof. Dr. Billmann für seine Anregung, für das rege Interesse und das zuvorkommende Wohlwollen, mit welchem er jederzeit meine Arbeit gefördert hat, auch hier meinen besten Dank auszusprechen.