

## 272. Jakob Dodonow und Hermann Medox: Zur Konstitutions-Bestimmung des Hydrodisulfids: Über die Einwirkung von Hydrodisulfid auf Phosphor(III)-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Instituts Saratow.]

(Eingegangen am 11. Juli 1928.)

Bekanntlich wurde das Hydrodisulfid vor 20 Jahren von I. Bloch und F. Höhn<sup>1)</sup> in geschickt ausgeführten Versuchen aus rohem Wasserstoffpersulfid gewonnen. Die genannten Forscher betrachten es als „das Schwefel-Analogon des Wasserstoffperoxyds“<sup>2)</sup> und schreiben ihm die Formel HS.SH oder H<sub>2</sub>S:S zu, wobei sie sagen: „Die festgestellten Eigenschaften unserer reinen Verbindungen lassen vorläufig noch keine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formulierung zu.“<sup>3)</sup> Es erschien uns unter diesen Umständen nicht überflüssig, einige Versuche anzustellen, um der Konstitutionsformel des Hydrodisulfids eine experimentelle Stütze zu geben.

Von den beiden, für das Wasserstoffperoxyd in Betracht kommenden Formeln — HO.OH und H<sub>2</sub>O:O — sind wir, in Übereinstimmung mit W. A. Noyes<sup>4)</sup>, geneigt, die erste, von Baeyer und Villiger<sup>5)</sup> stammende Formel unter anderem schon deswegen zu bevorzugen, weil sie die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf tertiäre Amine gut erläutert. W. A. Noyes nimmt nämlich an, daß sich das Wasserstoffperoxyd bei dieser Reaktion in positiv und in negativ geladene Hydroxyle spaltet, so daß z. B. die aus dem Trimethylamin und Wasserstoffperoxyd in erster Stufe sich bil-

dende Verbindung wie folgt formuliert werden kann:  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \begin{array}{l} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}^\oplus \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:H}^\ominus \end{array}$

Sollte nun die Möglichkeit bestehen, die analoge Synthese mit Hydrodisulfid auszuführen, so würde dadurch der Beweis zugunsten der Identität in den Konstitutionsformeln der beiden Verbindungen erbracht sein. Da aber bisher Aminsulfide nicht bekannt sind, hatte eine solche Reaktion an und für sich schon wenig Wahrscheinlichkeit, und unsere Versuche, das *N*-Dimethyl-anilin mit Hydrodisulfid zu verbinden, sind dann auch negativ ausgefallen: Beim Zusammenmischen mit dem Amin trat eine lebhaftere Zersetzung des Hydrodisulfids in Schwefelwasserstoff und Schwefel ein. Dagegen lag die Ausführung einer ähnlichen Synthese mit tertiären Phosphinen oder Arsinen (I) durchaus im Bereich der Möglichkeit, da die entsprechenden Sulfide (II) leicht darstellbar sind<sup>7)</sup>, und da die tertiären Phosphine bzw. Arsine 1 Mol. Halogen addieren (III)<sup>8)</sup>, welches seinerseits insofern eine ähnliche Konstitution wie Wasserstoffperoxyd besitzt, als es bekanntlich bei der Hydrolyse und offenbar auch bei einigen Additionsreaktionen sich in positiv und in negativ geladene Atome zu spalten vermag. Außerdem sind die letztgenannten Dihalogenverbindungen im Stande,

<sup>1)</sup> B. 41, 1975 [1908].

<sup>2)</sup> Ebenda und B. 41, 1981 [1908].

<sup>3)</sup> Ebenda.

<sup>4)</sup> B. 57, 1239 [1924].

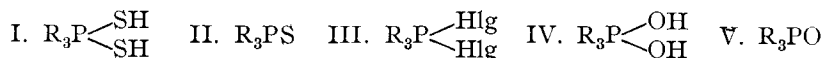
<sup>5)</sup> B. 33, 3387 [1900].

<sup>6)</sup> B. 57, 1239 [1924].

<sup>7)</sup> Über Triphenylphosphinsulfid vergl. Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1660.

<sup>8)</sup> vergl. Beilstein, 3. Aufl., Egbd. IV, S. 1190.

ihre beiden Halogenatome gegen zwei Hydroxyle auszutauschen (IV) und nach Wasser-Abgabe in Phosphin- bzw. Arsin-oxyde (V) überzugehen.



Eutgegen unserer Erwartung erhielten wir jedoch beim Zusammenmischen von Triphenylphosphin bzw. -arsin mit Hydrodisulfid in Benzol-Lösung nicht die erwünschten Additionsprodukte von der Formel (I), sondern es bildeten sich immer -- unter Schwefelwasserstoff-Abgabe -- die Sulfide von der Formel (II). Offenbar sind die Triarylphosphine bzw. -arsine nicht befähigt, zwei SH-Gruppen dauernd festzuhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Das für unsere Versuche nötige Hydrodisulfid stellten wir genau nach der Vorschrift von I. Bloch und F. Höhn<sup>9)</sup> her, doch waren die Ausbeuten an diesem Körper stets etwas geringer.

Eine Lösung von 5.26 g Triphenylphosphin in 4 ccm absol. Benzol wurde unter Eiskühlung mit 1.35 g frisch vorbereitetem Hydrodisulfid in 8 ccm absol. Benzol portionsweise versetzt. Unter Selbsterwärmung entwickelte sich bei jedem einzelnen Zusatz Schwefelwasserstoff. Die am Schluß der Reaktion abgeschiedenen Krystalle von Triphenylphosphinsulfid wurden abgesaugt, mit Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 4.86 g. Schmp. 157.5<sup>0</sup> 10). Die Verarbeitung der Mutterlauge gab weitere 0.8 g mit demselben Schmp. Genau auf die gleiche Weise wurde auch das Triphenylarsinsulfid vom Schmp. 161.5—162<sup>0</sup> 11) erhalten.

Etwas Licht in die Frage nach der Konstitution des Hydrodisulfids hat dagegen die Untersuchung der Reaktion zwischen dieser Verbindung und Phosphortrichlorid gebracht. Bei der Umsetzung mit diesem Körper tritt unter stürmischer Chlorwasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Entwicklung eine heftige Reaktion ein. Bei Anwendung eines Lösungsmittels (Benzol) und beim Regulieren der Reaktion durch Abkühlen oder Erwärmen wurden als Reaktionsprodukte Phosphorsulfochlorid, Phosphorpentasulfid und Chlorwasserstoff -- neben kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff -- festgestellt.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 20 g absol. Benzol und 25 g Phosphortrichlorid (etwa das Doppelte der auf Hydrodisulfid berechneten Menge) mit 7 g frisch vorbereitetem Hydrodisulfid versetzt. Beim gelinden Erwärmen beginnt alsbald die Entwicklung von Chlorwasserstoff. Dieser wird (um mitgerissenes Phosphortrichlorid festzuhalten) durch zwei leere, mit einem Rückflußkühler verbundene und mit einer Kältemischung abgekühlte Waschflaschen geleitet und mit Hilfe von Wasser (Waschflasche und Kaliapparat) absorbiert. Nach 2—3 Stdn. ist die Reaktion beendet; dann wird der Chlorwasserstoff aus der Apparatur mittels trockner Luft verdrängt. Aus dem Reaktionsprodukt wird der flüssige Anteil abdestilliert, worauf das zurückbleibende Phosphorpentasulfid krystallinisch erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 8 g.

<sup>9)</sup> B. 41, 1975 [1908].

<sup>10)</sup> Beilstein, 3. Aufl., Bd. IV, S. 1660.

<sup>11)</sup> Ebenda, S. 1689.

Nach gutem Waschen mit absol. Benzol und Trocknen im Vakuum-Exsiccator erhält man 6.35 g analysenreine Substanz vom Schmp. 276° und aus dem Wasch-Benzol noch etwa 1 g etwas verunreinigtes Produkt.

0.09969 g Sbst.: 0.1004 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 0.0332 g Sbst.: 0.1741 g  $BaSO_4$ .  
 $P_2S_5$ . Ber. P 27.91, S 72.09. Gef. P 28.10, S 72.03.

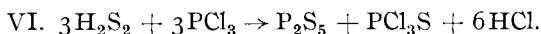
Das Destillat lieferte nach dem Fraktionieren (außer Phosphortrichlorid und Benzol) 6.04 g Phosphorsulfochlorid vom Sdp. 123–125°.

0.2235 g Sbst.: 0.1492 g  $Mg_2P_2O_7$ , 0.3031 g  $BaSO_4$ .  
 $PCl_3S$ . Ber. P 18.31, S 18.92. Gef. P 18.61, S 18.63.

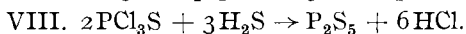
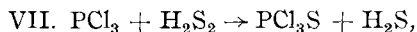
Die erhaltene Salzsäure wird aus den Absorptionsgefäßen quantitativ in ein Becherglas gebracht, von dem in kleiner Menge beigemengten Schwefelwasserstoff durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit, in einen Meßkolben von 250 ccm übergespült und der Kolben dann bis zur Marke gefüllt.

10 ccm Lösung verbrauchten beim Titrieren 8.09 ccm Natronlauge (1 ccm enthielt 0.0373 g NaOH). Daraus berechnet sich die gesamte Menge von Chlorwasserstoff zu 6.9 g.

Nach der Menge der sich bildenden Produkte läßt sich die Reaktion wie folgt formulieren:



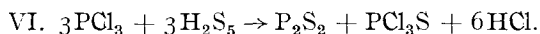
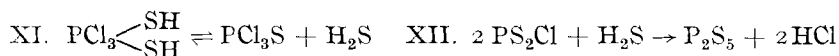
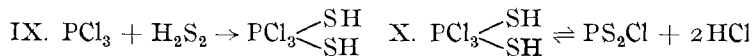
Nach dieser Gleichung könnte in erster Phase das Hydrodisulfid auf Phosphortrichlorid in der Weise einwirken, daß zuerst Phosphorsulfochlorid und Schwefelwasserstoff entstehen (VII) und der letztere in zweiter Phase dann einen Teil des gebildeten Phosphorsulfochlorids in Pentasulfid und Chlorwasserstoff umwandelt (VIII):



Wie aber unsere Versuche gezeigt haben, ist diese Annahme wohl nicht richtig, da durch dauerndes Schwefelwasserstoff-Einleiten in eine benzolische Lösung von Phosphorsulfochlorid — auch bei Anwesenheit von Phosphortrichlorid — kein Pentasulfid gebildet wird<sup>12)</sup>. Die Reaktion muß also anders gedeutet werden. Am einfachsten kann man sie sich so vorstellen, daß sich zwar in erster Phase ein Anlagerungs-Produkt von Hydrodisulfid an Phosphortrichlorid bildet (IX), welches aber offenbar eine sehr labile Verbindung darstellt und in zwei Richtungen eine Umwandlung zu erleiden vermag, bei welcher ein Teil der Moleküle je 2 Mol. Chlorwasserstoff (X) und ein anderer Teil je ein Molekül Schwefelwasserstoff (XI)<sup>13)</sup> unter Einstellung des Gleichgewichtes abspaltet:

<sup>12)</sup> vergl. Gmelin-Krauts Handb. d. anorgan. Chemie, 1911, Bd. I, Abt. 3, S. 349: „Beim Durchleiten des mit einem Überschuß von  $H_2S$  gemengten Dampfes (von Phosphorsulfochlorid, Verf.) durch ein glühendes Rohr (! Verf.) bilden sich HCl und  $P_2S_5$ .“ Baudrimont.

<sup>13)</sup> Eine Bildung von Phosphorsulfochlorid könnte man auch auf Kosten der „tautomerer“ Form  $S:SH_2$  des Hydrodisulfids interpretieren, doch bleiben dabei die Mengenverhältnisse der gebildeten Produkte unerklärt.



Da aber der entstehende Schwefelwasserstoff auf das intermediär gebildete Metaphosphorsulfochlorid<sup>14)</sup> —  $\text{PS}_2\text{Cl}$  — unter Bildung von Phosphorpentasulfid (XII) einwirkt, so schreitet die Reaktion unter Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts fort (VI). Es ist bemerkenswert, daß die Umsetzung in der Kälte und bei Anwendung von Lösungs-Benzol sehr träge vor sich geht, wobei nur Chlorwasserstoff entweicht, dagegen bei sehr gelindem Erwärmen schon eine stürmische Entwicklung von Chlorwasserstoff stattfindet, welchem jetzt etwas Schwefelwasserstoff beige-mengt ist.

Unsere Annahme bezüglich des Reaktionsverlaufs zwischen Phosphor-trichlorid und Hydrodisulfid läßt die Schlußfolgerung zu, daß eine Gleichheit in den Konstitutionsformeln von Wasserstoffperoxyd und Hydrodisulfid sehr wahrscheinlich ist.

Saratow, Juli 1928.

### 273. M. H. Palomaa und Arvo Juvala: Über die Verseifungs-Geschwindigkeit der Ester ungesättigter Alkohole.

(Eingegangen am 15. Juni 1928.)

Über die Reaktionsfähigkeit ungesättigter aliphatischer Verbindungen bei solchen Umsetzungen, bei welchen die mehrfache Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen unverändert bleibt, sind in der Literatur verhältnismäßig wenig zahlenmäßige Angaben zu finden. Systematische Untersuchungen mit größerem Zahlenmaterial betreffen die Veresterung ungesättigter Carbonsäuren<sup>1)</sup>, sonst aber handelt es sich im allgemeinen nur um zerstreute Einzelangaben<sup>2)</sup>. Vorliegende Untersuchung, welche die

<sup>14)</sup> Über das entsprechende Metaphosphorsulfobromid,  $\text{PS}_2\text{Br}$ , vergl. Gmelin-Krauts Handb. d. anorgan. Chemie, 1911, Bd. I, Abt. 3, S. 365.

<sup>1)</sup> Mitteilungen von J. J. Sudborough und Mitarbeitern im Journ. chem. Soc. London **73**, 81 [1898], **87**, 1840 [1905], **91**, 1033 [1907], **95**, 315, 975 [1909], **101**, 317 [1912]; Trans. Faraday Soc. **8** [1912]. — A. Kailan, Monatsh. Chem. **28**, 1137 [1907], nach C. **1908**, I 730; Ztschr. physikal. Chem. **87**, 619 [1914].

<sup>2)</sup> Hydratation einiger Säure-anhydride: A. C. D. Rivett und N. V. Sidgwick, Journ. chem. Soc. London **87**, 1677 [1910]. — Reaktionsfähigkeit der Vinyl- oder Allylverbindungen: J. Wislicenus, A. **212**, 244 [1882]; M. Wildermann und S. Aisinnmann, Ztschr. physikal. Chem. **8**, 661 [1891]; N. Menschutkin, Ztschr. physikal. Chem. **17**, 193 [1895]; A. Slator und D. F. Twiß, Journ. chem. Soc. London **95**, 93 [1909]; H. T. Clarke, *ibid.* **97**, 416 [1910]; R. W. D. Preston und H. O. Jones, *ibid.* **101**, 1930 [1912]; J. B. Conant, W. R. Kirner und R. E. Hussey, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 488 [1925]. — Verseifung der Fumar- und Maleinsäure-ester: A. Skrabal und Emmy Raith, Monatsh. Chem. **42**, 245 [1921].