

24. Alwin Meuwsen: Ester der thioschwefligen Säure, $H_2S_2O_2$.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1934.)

Nach der Theorie von F. Foerster¹⁾ über die Bildung der Polythionsäuren aus Schwefelwasserstoff und wäßrigem Schwefeldioxyd verläuft die Reaktion primär unter Entstehung der noch unbekannt thioschwefligen Säure, gemäß der Gleichung: $H_2S + SO_2 = H_2S_2O_2$. Es tauchte der Gedanke auf, ob man nicht Schwefelchlorür als ihr Säurechlorid ansehen dürfe und durch Umsetzung mit Alkoholaten zu Estern der thioschwefligen Säure $S_2(O.R)_2$ gelangen könne.

Gibt man reines, alkohol-freies Natrium-Methylat oder -Äthylat zu einer Lösung von Schwefelchlorür in gut gekühltem Petroläther, so macht sich die stattfindende Umsetzung alsbald durch einen ungemein stechenden Geruch der Petroläther-Lösung bemerkbar. Nach Verdampfen des Solvens verbleibt ein braun-gelbes Öl, das im Vakuum destilliert die reinen Ester $S_2(O.CH_3)_2$ bzw. $S_2(O.C_2H_5)_2$ liefert. Es hatte sich also der gewünschte Umsatz $S_2Cl_2 + 2 NaOR = S_2(O.R)_2 + 2 NaCl$ abgespielt, so daß man Schwefelchlorür als Chlorid der hypothetischen thioschwefligen Säure betrachten darf.

Die beiden gewonnenen Ester sind in reinem Zustande grünlich-gelbe Flüssigkeiten. Wie das Schwefelchlorür, lösen sie Schwefel und sind mit den gebräuchlichen organischen Solvenzien mischbar. In Wasser sinken die Ester zunächst unverändert nieder; Säure, besonders konzentrierte, zersetzt augenblicklich unter Schwefel-Abspaltung. Von Luft-Sauerstoff werden die Ester nicht oxydiert.

Isomerie zwischen grünlich-gelben und farblosen Estern.

Bei den ersten Versuchen war die Ausbeute an Estern nur gering. Zu ihrer Verbesserung wurde umgekehrt verfahren, also man ließ zu der gut gekühlten Alkoholat-Suspension in Petroläther langsam die petrolätherische Lösung von Schwefelchlorür zutropfen. Die Vakuum-Destillation des Rohproduktes lieferte jedoch schon beim ersten Male vollkommen farblose, sehr beständige Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung völlig den grünlich-gelben Estern gleichkam. Den farblosen Äthylester dürfte bereits F. Lengfeld²⁾ erhalten haben.

Die Vermutung war nicht ganz abzuweisen, daß die gefärbten Ester etwa nur mit Schwefel verunreinigte farblose Ester seien, umso mehr, als die Siedepunkte vom gelben und farblosen Methylester (nicht hingegen bei den Äthylverbindungen) fast völlig übereinstimmen. Allein die farblosen Ester lösen Schwefel nur recht schwierig, auch enthalten die grünlich-gelben Ester auf Grund der Analyse immer gegenüber der berechneten Menge etwas zu wenig Schwefel. Für den Farbton der Ester ist also ein etwaiger Gehalt an gelöstem Schwefel nicht verantwortlich zu machen. Weiterhin unterscheiden sich die grünlich-gelben Ester von den farblosen Verbindungen durch folgende chemische Reaktionen: Mit metallischem Quecksilber in absolut-ätherischer Lösung geschüttelt, werden die gefärbten Ester rasch und fast vollkommen unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zerstört.

1) F. Foerster u. E. Th. Mommsen, B. 57, 258 [1914].

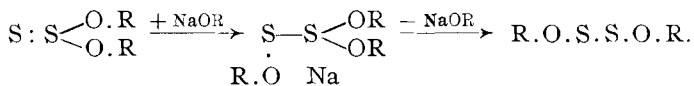
2) F. Lengfeld, B. 28, 449 [1895].

Die farblosen Ester hingegen lassen auch nach stundenlangem Schütteln mit Quecksilber nur sehr geringe Mengen an Metallsulfid entstehen. Geringe Mengen methylalkoholisches Kali zersetzen die grünlich-gelben Ester sofort unter reichlicher Schwefel-Ausscheidung, während man bei den farblosen Estern erst nach längerer Zeit eine geringe Schwefel-Fällung beobachtet. Eine Lösung von Kaliumjodid in Methanol wird durch Zugabe geringer Mengen der gefärbten Ester infolge Jod-Ausscheidung sofort braun; die farblosen Ester bewirken hingegen nur eine schwache Gelbfärbung.

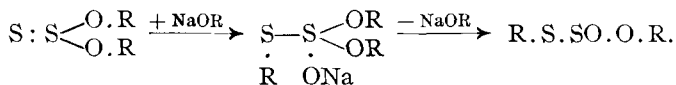
Gelbe und farblose Ester-Reihe unterscheiden sich somit nicht nur durch ihr Aussehen, durch eine bei den Äthylestern vorhandene deutliche Diskrepanz in den Siedepunkten, sondern auch durch chemische Verschiedenheiten. Die Ester der thioschwefligen Säure existieren somit in zwei isomeren Formen, einer grünlich-gelben, sehr reaktionsfähigen und einer farblosen, sehr stabilen. Bei der Darstellung der ersteren ist bis zum Reaktions-Ende Schwefelchlorür, bei den farblosen Estern hingegen bis zum selben Zeitpunkte Alkoholat vorhanden. Man darf somit annehmen, daß überschüssiges Methylat oder Äthylat die primär gebildeten grünlich-gelben Ester in die farblosen umlagert. Der Versuch zeigte die Richtigkeit dieser Ansicht: in Petroläther suspendiertes Natriummethylat wandelt den im gleichen Medium gelösten grünlich-gelben Methylester zum farblosen um. Die gleiche Umlagerung vollzieht sich auch durch mehrstündiges Sieden unter vermindertem Druck oder langes Lagern bei $15-20^\circ$.

Konstitution der isomeren Ester.

Die Untersuchung des Smekal-Raman-Effektes vom Schwefelchlorür durch J. Meyer³⁾ dürfte die strittige Struktur des Körpers zu Gunsten der asymmetrischen Formel $S: SCl_2$ geklärt haben. Da nun die grünlich-gelben Alkoxylderivate des Schwefelchlorürs mittels einer unter durchaus gelinden Bedingungen (bei -10°) verlaufenden Reaktion entstehen, so ist dabei keine weitergehende Verschiebung im Molekelverband des Schwefelchlorürs anzunehmen, so daß die eingangs formulierte Umsetzung in einem einfachen Austausch des Halogens gegen Alkoxy-Gruppen besteht. Die Konstitution der grünlich-gelben Ester ist daher $S: S(O.R)_2$, und die doppelte $S:S$ -Bindung erklärt ohne weiteres die Reaktionsfähigkeit dieser Ester-Reihe, vor allem die Umlagerung mit Alkoholat zum farblosen Isomeren:



Die farblosen Ester sind somit symmetrisch gebaut. Allerdings ist diese Ansicht nicht ohne weiteres zwingend, denn Aufnahme und Abspaltung des Alkoholats könnte sich auch nach folgendem Reaktionsschema abgespielt haben:



Der so resultierende farblose Ester wäre strukturell als ein Thio-ester der schwefligen Säure zu betrachten, als ein Diäthylsulfid, in dem ein alko-

³⁾ J. Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **203**, 146 [1931].

holisches Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist. Diese Konstitution der farblosen Ester ist jedoch abzulehnen, denn einmal besitzen sie nicht den geringsten Mercaptan-Geruch, den alle Verbindungen mit einer Mercaptido-Gruppe aufweisen. Weiterhin findet weder bei alkalischer, noch bei saurer Verseifung Abspaltung von Mercaptan statt, die man bei einem Körper der letztangeführten Struktur erwarten müßte. Vielmehr führt die längere Einwirkung von Alkali eine geringe Schwefel-Abscheidung herbei, die man sich wiederum mit der Konstitution eines Thio-schwefligsäure-Esters nicht erklären kann. Jene wird jedoch plausibel, wenn man bei der erst angeführten Formel primär eine Spaltung der labilen S-S-Kette annimmt, so daß unter dem hydrolysierenden Einfluß des Alkalis die Bruchstücke RO.S.OH und H.S.OR entstehen. Die letztere hypothetische Verbindung dürfte leicht Schwefel abspalten.

Gegen die Struktur eines Schwefligsäure-Derivates spricht endlich, daß die Synthese eines Thio-schwefligsäure-äthylesters aus Blei- oder Natrium-Mercaptid und dem neudargestellten Chlor-sulfinsäure-äthylester, Cl.SO.OCC₂H₅, nicht gelang. Dieses zum erstenmale rein erhaltene Esterchlorid⁴⁾ entsteht bei langsamer Zugabe von reinstem, wasser-hellem Thionylchlorid zu gutgekühltem absol. Alkohol: Cl.SO.Cl + HO C₂H₅ = Cl.SO.OCC₂H₅ + HCl. Es ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von schwach stechendem Geruch und in allen Verhältnissen mit trockenem Äther mischbar. Mit Wasser, Alkohol, Mercaptan, seinem Natrium- oder Bleisalz tritt sofort Umsetzung ein, führt jedoch in den letzten beiden Fällen nicht zu dem gewünschten Thio-schwefligsäure-äthylester, C₂H₅S.SO.OCC₂H₅, sondern zu Zersetzungsprodukten. Die genauere Untersuchung des neuen Körpers steht noch bevor.

Es wäre weiterhin denkbar, daß der symmetrische farblose Ester durch nochmalige Umlagerung in den ebenfalls isomeren Alkyl-sulfonsäure-thioester R.SO₂.S.R übergeht. Die Äthylverbindung entsteht aus Mercaptan und verd. Salpetersäure oder auch aus Äthyl-sulfochlorid, Kaliumsulfid und Äthyljodid⁵⁾. Der Siedepunkt dieses nach Mercaptan riechenden Körpers liegt, wie eine Neu-feststellung ergab, bei 124—125° unter 12 mm Druck, somit wesentlich höher als die entsprechende Konstante des farblosen Äthylesters (68° bei 16 mm Hg).

Da nach den letzten Untersuchungen von Brooker und Smiles⁶⁾ nun auch Disulfoxyde nicht existieren, sie sich vielmehr als Alkyl-sulfonsäure-thioester R.SO₂.S.R erwiesen haben, liegt die Struktur R.SO.SO.R für die farblosen Ester ebenfalls außerhalb der Betrachtung. Wohl aber verbleibt die Möglichkeit, daß das symmetrische Molekül R.O.S.S.O.R durch nochmalige Alkoholat-Einwirkung zur einen Hälfte in ein Sulfoxyd R.O.S.S $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ umgewandelt wird. Zwischen diesen beiden, sehr ähnlichen Konfigurationen für die farblosen Ester soll eine Aufnahme der Raman-Spektren entscheiden.

Spaltung der gefärbten Ester mit alkoholischem Kali.

Nachdem sich Thioschwefligsäure-ester als existenzfähig erwiesen hatten, war es naheliegend, die Verseifung der grünlich-gelben Derivate

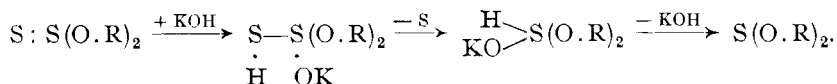
⁴⁾ A. Stähler u. E. Schirm, B. **44**, 321 [1911].

⁵⁾ Richter-Anschütz, Organ. Chemie, 12. Aufl., S. 195.

⁶⁾ L. G. S. Brooker u. S. Smiles, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1723.

mit alkohol. Kali zu untersuchen, um so zu den Thio-sulfiten selbst zu gelangen. Die erwünschte Umsetzung trat jedoch nicht ein, sondern es entstand sofort eine reichliche Abscheidung von krystallinem Schwefel. Filtriert man hiervon ab und versetzt mit neuerlichen Mengen Alkali, so fällt reines, wasserfreies Kaliumthiosulfat nieder.

Eine genauere Untersuchung führte zu der Erkenntnis, daß die Einwirkung von alkohol. Kali auf die grünlich-gelben Ester katalytischer Natur ist, es genügen also schon geringe Mengen an Alkali, um ein Schwefelatom aus den gefärbten Estern abzuspalten. Wie bei den meisten Doppelbindungen, setzt die Reaktion auch hier wohl unter Aufrichtung der zweifachen Bindung und gleichzeitiger Addition des einwirkenden Reagens ein:



Das zuerst entstehende Produkt enthält eine HS-Gruppe an ein zweites Schwefelatom geknüpft. Wie das Beispiel der Thioschwefelsäure, $HS.SO_3H$, zeigt, ist diese Atomgruppierung unbeständig, ein Schwefelatom wird abgespalten, und aus dem Zwischenprodukt scheidet sich Kaliumhydroxyd ab, das nun neuerliche Mengen von Thioschwefligsäure-ester aufzuspalten vermag in Schwefel und den noch unbekanntem Methyl- oder Äthylester der Sulfoxylsäure, $S(O.R)_2$, der zunächst in Lösung bleibt. Setzt man nun nach der erfolgten Schwefel-Abspaltung größere Mengen an Lauge hinzu, so entsteht eine weiße, krystalline Fällung, deren Analyse sie als reines Kaliumthiosulfat ausweist. Der Sulfoxylsäure-ester ist durch die neuerliche Menge an zugefügtem Alkali zum Sulfoxyolat verseift worden, und dieses erleidet Kondensation zu Thiosulfat, eine Umsetzung, die F. Foerster⁷⁾ bereits für wäßrige Lösung nachgewiesen hat: $2 HSO_2K = S_2O_3K_2 + H_2O$. Neu ist, daß eine analoge Reaktion: $2 S(O.R)_2 + 3 KOH = K_2S_2O_3 + 3 R.OH + R.OK$ auch im alkoholischen Medium statthat. Selbst unter Ausschluß von Wasser bleibt das primär gebildete Sulfoxyolat nicht erhalten, sondern geht in Thiosulfat über. So ist es zu erklären, daß die Einwirkung von wenig methylalkohol. Kali auf die Ester der Konfiguration $S : S(O.R)_2$ augenblicklich Schwefel-Abscheidung hervorruft und mit mehr Reagens schließlich reines Kaliumthiosulfat entsteht.

Analog dem Schwefelchlorür kann man das Schwefel(II)-chlorid, SCl_2 , als Chlorid der Sulfoxylsäure betrachten, und es ist zu erwarten, daß sich auch von ihr zwei isomere Ester-Reihen $S(O.R)_2$ und $R.SO.O.R$ ableiten.

Beschreibung der Versuche.

Natrium-methylat und -äthylat.

In Abweichung von den in der Literatur gegebenen Anweisungen konnten die krystallalkohol-freien Verbindungen rasch und bequem wie folgt hergestellt werden: Sorgfältig von Krusten befreites Metall (höchstens 35 g Na) werden unter wasserfreiem Xylol gewogen und darin nach Brühl pulverisiert. Sehr kräftiges, aber nur kurzes Schütteln des geschmolzenen Metalls, am besten bei einer Xylol-Temperatur zwischen 100—105° ist für eine möglichst feine Verteilung des Natriums wesentlich. Hierauf läßt man den Kolben bis zum völligen Abkühlen verschlossen ruhig stehen. Das organische

⁷⁾ F. Foerster, loc. cit.

Medium wird dann durch leichtsiedenden Petroläther (Sdp. 30—40°) ersetzt und mit ihm das Natrium in einen langhalsigen Kolben mit eingeschlifftem Rückfluß-Kühler gespült und mit Petroläther eben bedeckt.

Für die Methylat-Bereitung setzt man nun zur berechneten Menge wasser-freien Methylalkohol 10—20 ccm Petroläther hinzu und fügt das Gemisch nach Maßgabe der einsetzenden Wasserstoff-Entwicklung in kleinen Anteilen unter ständigem Schütteln zum fein pulverisiertem Natrium. Durch möglichst geringen Petroläther-Zusatz zum Methylalkohol erreicht man während des Zugebens schon einen weitgehenden Umsatz, der durch 2—3-stdg. nachträgliches Stehenlassen noch vervollständigt wird.

Für die Herstellung des Äthylats verdünnt man ein Prozent mehr als die berechnete Menge absol. Alkohol mit dem doppelten Volumen Petroläther und überdeckt den Natriumstaub noch mit reichlich Petroläther. Da eine zu starke Erwärmung so unterbunden wird, kann man das Gemisch verhältnismäßig rasch zufügen, muß jedoch danach das Ganze über Nacht auf dem Wasserbade im gelinden Sieden erhalten. Die rein weiße Suspension des Äthylats wird durch Abgießen von der Hauptmenge des organischen Mediums befreit, der Rest im Vakuum einer Wasserstrahl-Pumpe bei langem vorgelegtem Chlorcalcium-Rohr entfernt.

In den meisten Fällen gewinnt man so weiße und lockere Massen; das Äthylat muß frisch bereitet, unmittelbar umgesetzt werden. Schon nach wenigen Stunden färbt es sich auch in trockenem Stickstoff schwach gelb und liefert mit Schwefelchlorür nur noch sehr überriechende Zersetzungsprodukte. Das Methylat hingegen läßt sich ohne Beeinträchtigung der Ester-Ausbeute einige Zeit verwahren.

0.2187 g $CH_3.ONa$ verbraucht. 41.2 ccm $1/10$ -n. HCl; ber. 40.5 ccm. — 0.2940 g $C_2H_5.ONa$ verbraucht. 42.1 ccm $1/10$ -n. HCl; ber. 43.2 ccm, nach Auflösen der Alkoholate in Wasser.

Aus Schwefelchlorür (Merck) wurde durch Vakuum-Destillation der konstant siedende Anteil abgetrennt und zur Umsetzung verwandt.

Darstellung der grünlich-gelben Ester $S:S(O.R)_2$.

51 ccm Schwefelchlorür werden in 500 ccm Petroläther (Sdp. 30—40°) gelöst und mit einer Kältemischung auf etwa -10° gebracht. Nun setzt man unter ständigem guten Schütteln im Verlaufe von etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. 67 g Natrium-methylat bzw. 85 g frisch bereitetes rein weißes Natrium-äthylat in kleinen Anteilen zu. Nach beendetem Eintragen läßt man noch ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. bei 15—20° stehen und gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter von gebildeten Kochsalz ab. Ein Auswaschen desselben ist bei der Gewinnung des Äthylesters nicht zu empfehlen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade bei 30—40° soweit wie möglich durch Destillation vom Petroläther befreit. Die letzten Anteile des Lösungsmittels vertreibt man durch 1-stdg. Durchsaugen von trockener Luft durch das braungelbe Öl. Dann destilliert man im Vakuum von einem im Kolben verbleibenden Rückstand ab und reinigt das übergehende grünlich-gelbe Produkt durch eine 2. Vakuum-Destillation.

$S:S(O.CH_3)_2$: Sdp. 44.2—44.4° bei 28—29 mm Hg, Sdp. 34.2—34.7° bei 17 mm Hg.

$S:S(O.C_2H_5)_2$: Sdp. 62.0—62.7 bei 15—16 mm Hg.

An reinen Produkten gewinnt man so etwa 43 g Methyl- oder 30 g Äthyl-ester, das ist eine auf Alkoholat berechnete Ausbeute von 55 bzw. 31% d. Th.

43.7 mg Sbst.: 31.3 mg CO_2 , 18.5 mg H_2O . — 0.1854 g Sbst.: 0.6663 g $BaSO_4$.

$S:S(O.CH_3)_2$. Ber. C 19.0, H 4.8, S 50.8. Gef. C 19.5, H 4.7, S 49.4.

Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung: 0.2363 g, 0.5730 g Sbst. in 22.0 g Benzol: $\Delta = 0.446^\circ, 1.087^\circ$.

S:S(O.CH₃)₂. Ber. M 126. Gef. M 124, 123.

37.1, 28.7 mg Sbst.: 42.2, 32.7 mg CO₂, 21.4, 16.2 mg H₂O. — 0.3775 g Sbst.: 1.1278 g BaSO₄.

S:S(O.C₂H₅)₂. Ber. C 31.14, H 6.54, S 41.58.
Gef. „, 31.03, 31.08, „, 6.46, 6.32, „, 41.04.

Farbloser Methylester.

70 g fein pulverisiertes Natrium-methylat werden in mit Eis-Kochsalz gekühltem Petroläther (Sdp. 30—40°) suspendiert. Dann läßt man unter dauerndem Schütteln und weiterer Kühlung 50 ccm Schwefelchlorür, das in 100 ccm Petroläther gelöst ist, zutropfen. Nach noch $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen bei 15—20° wird das Reaktionsgemisch auf den reinen Ester, wie vorher beschrieben, weiter verarbeitet. Sdp. 33—33.5° bei 15 mm Hg. Ausbeute 29 g analysen-reines Produkt = 37% d. ber. Menge.

38.5 mg Sbst.: 27.1 mg CO₂, 16.6 mg H₂O. — 0.1810 g Sbst.: 0.6533 g BaSO₄.

[SOCH₃]₂. Ber. C 19.03, H 4.79, S 50.8.

Gef. „, 19.20, „, 4.82, „, 49.6.

0.4880, 0.4916 g Sbst. in 22.0 g Benzol: $\Delta = 0.896^\circ, 0.912^\circ$.

[SOCH₃]₂. Ber. M 126. Gef. M 127, 126.

Farbloser Äthylester.

(Gemeinsam mit Georg Degel).

Zu seiner Bereitung läßt man am sichersten Schwefelchlorür zur unmittlbar frisch dargestellten Suspension des Natrium-äthylats in Petroläther fließen. Man hat also nicht nötig, die bei der geschilderten Darstellung des Alkoholats zunächst anfallende petrolätherische Suspension auf trocknes Äthylat zu verarbeiten. Zur Umsetzung löst man 50 ccm Schwefelchlorür in 200 ccm Petroläther und läßt diese Lösung wiederum langsam unter guter Kühlung und ständigem Schütteln auf einen 10-proz. Überschuß an Äthylat (etwa 95 g) einwirken. Die weitere Behandlung geschieht wie bei der Gewinnung des Methylesters. Sdp. 67—68° bei 16 mm Hg. Ausbeute 60—70% d. Th.

25.9 mg Sbst.: 29.8 mg CO₂, 14.9 mg H₂O. — 0.6773 g Sbst.: 1.9977 g BaSO₄.

(SOC₂H₅)₂. Ber. C 31.1, H 6.47, S 41.6.

Gef. „, 31.4, „, 6.44, „, 40.5.

Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunkts-Erniedrigung einer benzolischen Lösung: 0.7865 g, 0.3414 g Sbst. in 22.0 g Benzol: $\Delta = 1.260^\circ, 0.540^\circ$.

(SOC₂H₅)₂. Ber. M 154. Gef. M 146, 148.

Umlagerung von S: S(O.CH₃)₂ in [SOCH₃]₂.

26 g grünlich-gelber Methylester wurden mit leichtsiedendem Petroläther auf 400 ccm verdünnt, dann 10 g fein pulverisiertes Natrium-methylat zugesetzt und das Ganze unter zeitweisem Schütteln 2 Stdn. verschlossen verwahrt. Das Methylat färbte sich tiefgelb, während die überstehende Flüssigkeit farblos wurde. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels destillierte bei 33° und 15 mm Hg der farblose Methylester über. Ausbeute 21 g = 80% d. Th.

Verseifung des grünlich-gelben Äthylesters, S: S(O.C₂H₅)₂.
(Experimentell bearbeitet von Georg Degel.)

In 100 ccm Petroläther wird 0.1 Mol (15.4 g) grünlich-gelber Äthylester gelöst. Hierzu gibt man langsam unter Umschütteln und Eis-Kühlung 5 ccm methylalkoholische 2-n. Kalilauge. Es scheidet sich allmählich Schwefel aus, der abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und gewogen wird. Gesamtmenge 3.3 g (theoretisch 3.2 g). Zum Filtrat gibt man nun die zur vollständigen Verseifung des Esters noch notwendige Menge (hier 45 ccm) derselben Kalilauge hinzu. Die Lösung wird gelblich, und es fällt ein schwach hellgelber Niederschlag aus, der wiederum abgetrennt mit Schwefelkohlenstoff und danach mit absol. Äther gewaschen und getrocknet wird. Aus dem Filtrat fällt nach einigem Stehen nochmals ein rein weißer Niederschlag aus, der wie oben behandelt wird. Er ist hygroskopisch, leichtlöslich in Wasser, unlöslich in organischen Medien und entfärbt augenblicklich Jodlösung. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung scheidet sich Schwefel in reichlicher Menge aus.

0.272 g Sbst. (rein weiß): 0.248 g K₂SO₄. — 0.368 g Sbst.: 0.899 g BaSO₄.
K₂S₂O₃. Ber. K 41.1, S 33.7. Gef. K 40.9, S 33.6.

Die Reaktionen des zuerst ausfallenden hellgelben Körpers entsprechen vollkommen denjenigen des rein weißen, später ausfallenden Produkts. Eine ausgeführte Kalium-Bestimmung lieferte den Wert K = 40.75%, so daß es sich hier ebenfalls um wasser-freies Thiosulfat handelt, das geringe Mengen eines färbenden Bestandteiles enthält. Die Gesamtmenge der krystallinen Niederschläge betrug 6 g, gegenüber einer theoretischen Menge von 9.5 g Kaliumthiosulfat.

Die Verseifung des grünlich-gelben Methylesters sei wegen des vollkommen gleichartigen Verlaufs nicht besonders wiedergegeben.

Chlor-sulfinsäure-äthylester, Cl.SO.OCC₂H₅.

Im Zeitraum von etwa 1½ Stde. läßt man zu 47 g absol. Alkohol, der mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt wird, 119 g reinstes, wasserhelles Thionylchlorid hinzutropfen. Durch gelegentliches Umschwenken des Kolben-Inhaltes befördert man die langsam einsetzende Entwicklung von Chlorwasserstoff. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht vor Feuchtigkeit geschützt stehen. Dann befreit man durch ½-stdg. Durchsaugen von trockner Luft die Flüssigkeit von noch gelöstem Chlorwasserstoff und destilliert hierauf im Vakuum. Schon beim ersten Male gewinnt man ein konstant übergehendes Produkt, das zur Erzielung eines analysen-reinen Körpers einer zweiten Rektifikation unter vermindertem Drucke unterworfen wird. Ausbeute 94 g reinstes Ester-chlorid = 73% d. Th. Sdp. 45.1—45.3° bei 38—39 mm Hg; der Siedepunkt des isomeren Äthylsulfochlorids C₂H₅.SO₂Cl liegt unter normalen Druck-Bedingungen bei 171°.

0.1639, 0.2036 g Sbst.: 0.1125, 0.1404 g CO₂, 0.0611, 0.0741 g H₂O.
C₂H₅O.SO.Cl. Ber. C 18.67, H 3.92.
Gef. „ 18.72, 18.81, „ 4.17, 4.07.

Dem Kuratorium des Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten an der Universität Erlangen sei für die Bereitstellung von Mitteln mein verbindlichster Dank zum Ausdruck gebracht.