

sprechend einer Aufspaltung von 86.4%. 2 ccm dieser Lösung verbrauchten bei der Milchsäure-Bestimmung 6.04 ccm n_{200}^J .

Ber.⁹⁾ 1.37 mg Milchsäure, gef. 1.36 mg.

Verhalten gegen Milchsäure-Dehydrase: Die Enzym-Lösung wurde nach M. Stephenson¹⁰⁾ aus *Bacillus coli* durch 5-tägiges Schütteln bei 37° mit $m_{1/2}$ -Phosphat p_H 7.73, unter Zusatz von 1% NaF, hergestellt.

Je Ansatz: 1.5 ccm Enzym-Lösung; 0.6 ccm Substrat; 0.4 ccm $m_{1/2}$ -sek.-Phosphat; 0.5 ccm Methylenblau 1:5000. Versuchs-Temperatur 37°.

Substrat:

m_{15} -milchsaures Li	nach 12 Min. entfärbt,
m_{15} -phospho- <i>l</i> -milchsaures Na	„ 4 Stdn. nicht entfärbt,
H ₂ O	„ 4 „ „ „

Diese Enzym-Versuche führte Hr. Dr. E. F. Möller aus. Die *Coli*-Bacillen verdanken wir der Freundlichkeit von Hrn. Priv.-Doz. Dr. H. Habs vom Hygienischen Institut der Universität Heidelberg.

137. Hellmuth Stamm: Ester der thioschwefligen Säure, $H_2S_2O_2$.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 8. März 1935.)

Schon vor 40 Jahren erhielt F. Lengfeld¹⁾ bei der Einwirkung von alkohol-freiem Natrium-methylat bzw. -äthylat auf eine Lösung von Schwefelchlorür in Petroläther bei starker Kühlung Substanzen, denen er auf Grund von Elementar-analysen die Formeln $S_2(OCH_3)_2$ bzw. $S_2(OC_2H_5)_2$ zuerkannte, und die er als Ester der hypothetischen thioschwefligen Säure auffaßte. Er beschreibt diese Verbindungen als farblose Öle von unangenehmem und stechendem Geruch. In der Tat ist besonders der Methyl-ester ein heftig wirkender Augen-Reizstoff. Lengfeld hat das chemische Verhalten der beiden Körper nicht näher untersucht, und sie sind später fast in Vergessenheit geraten²⁾. Nur eine amerikanische Patentschrift³⁾ erwähnt Diäthyl-thiosulfid als Vulkanisierungsmittel und auch seine Darstellung aus S_2Cl_2 und $NaOC_2H_5$. Eine analoge Verbindung $S_2(SC_2H_5)_2$ hat G. H. Chakravarti⁴⁾ aus S_2Cl_2 und $NaSC_2H_5$ erhalten.

Ich habe mich schon vor längerer Zeit mit den Lengfeldschen Estern beschäftigt, meine Ergebnisse aber noch nicht veröffentlicht, weil sich mein eigentliches experimentelles Ziel, nämlich Darstellung von Salzen der thioschwefligen Säure, sowie Gewinnung von Schwefelmonoxyd-acetalen (Sulfoxylsäure-estern) durch Abspaltung des einen Schwefelatoms aus den Lengfeldschen Körpern, bisher nicht erreichen ließ. Vor kurzem erschien nun eine Mitteilung von A. Meuwesen⁵⁾ über die Ester der thioschwefligen Säure,

⁹⁾ Entsprechend der bei der Hydrolyse abgespaltenen P_2O_5 -Menge.

¹⁰⁾ Biochem. Journ. **22**, 605 [1928].

¹⁾ B. **28**, 449 [1895]; vergl. a. Beilsteins Hdbch., 4. Aufl., I, 282, 325.

²⁾ So findet sich kein Hinweis darauf bei F. Foerster u. E. Th. Mommsen, B. **57**, 258 [1924], oder bei O. v. Deines u. H. Grassmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **220**, 337 [1934], wo die Möglichkeit des Auftretens von $H_2S_2O_2$ bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 erörtert wird. ³⁾ Amer. Pat. 1559393; C. **1926**, I 1303.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 966 [1923]. ⁵⁾ B. **68**, 121 [1935].

die mich, da ich in wesentlichen Punkten zu abweichenden Resultaten gelangt bin, zu der folgenden Stellungnahme veranlaßt.

Nach Meuwsen existieren die Ester der thioschwefligen Säure, bei deren Darstellung er im wesentlichen der Vorschrift Lengfelds folgt, „in 2 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“. Da ich bei meinen eigenen früheren Versuchen die Bedingungen in ähnlicher Weise modifiziert hatte, ohne dabei von dem Auftreten zweier isomerer Formen etwas zu bemerken, habe ich jetzt Meuwsens Vorschriften nachgearbeitet.

Dabei erlaubte ich mir eine unwesentliche Abänderung insofern, als ich das krystallalkohol-freie Natrium-methylat bzw. -äthylat wegen der besseren Haltbarkeit nach Claisen⁶⁾ darstellte, und nicht, wie Meuwsen, nach Brühl-Komppa⁷⁾. Es ist ja ganz bekannt⁸⁾, daß insbesondere Natrium-äthylat mit der Zeit eine Veränderung erleidet und deshalb möglichst frisch angewendet werden muß. Während aber Meuwsens Äthylat schon nach wenigen Stunden nicht mehr brauchbar war, konnte ich das nach Claisen hergestellte Präparat ohne Nachteil auch mehrere Tage nach der Darstellung benutzen.

Ich erhielt anstandslos sowohl das grünlich-gelbe wie auch das farblose Produkt. Beide zeigten auch die von Meuwsen angegebenen Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten (bei gleichem Siedepunkt). Der Geruch beider Ester war fast gleich; doch erinnerte der des grünlich-gelben ein wenig an S_2Cl_2 . Diese Tatsache veranlaßte mich zu prüfen, ob die Substanz etwa noch Chlor (also auch S_2Cl_2) enthalte. Ein Tropfen des grünlich-gelben Esters wurde mit 1 ccm konz. Salpetersäure übergossen, wobei lebhaftere Reaktion eintrat; nach 1—2 Min. wurde mit Wasser verdünnt und mit $AgNO_3$ -Lösung versetzt: alsbald trübte sich die Flüssigkeit durch $AgCl$. Der farblose Ester gab dagegen keine Chlor-Reaktion. Jetzt lag die Annahme nahe, daß der grünlich-gelbe Ester von Meuwsen gar keine besondere Form des Thiosulfits sei, seine speziellen Eigenschaften vielmehr nur einem Gehalt an Schwefelchlorür verdanke. Nach Meuwsens Vorschrift für die Darstellung des grünlich-gelben Dimethyl-thiosulfits sind auf 51 ccm Schwefelchlorür 67 g Natrium-methylat anzuwenden. Setzt man das spez. Gew. von S_2Cl_2 mit 1.69 ein⁹⁾, so sind 51 ccm S_2Cl_2 gleich 86.2 g. Diese Menge würde zur vollständigen Umsetzung in $S_2(OCH_3)_2$ rund 69 g $NaOCH_3$ erfordern. Da Meuwsen nur 67 g Methylat nimmt, muß also etwas S_2Cl_2 übrigbleiben¹⁰⁾. Daß dieser Rest von S_2Cl_2 auch durch Destillation nicht vom Dimethyl-thiosulfit abzutrennen ist, erscheint selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß letzteres unter einem Druck von 17 mm Hg bei etwa 34.5° siedet, während für S_2Cl_2 Sdp.₂₀ bei 39° liegt; unter diesen Verhältnissen ist es auch nicht überraschend, wenn der gefärbte und der farblose Methyl ester sogar genau den gleichen Sdp. haben. Quantitative Bestimmungen ergaben, daß der nach Meuwsen dargestellte grünlich-gelbe Ester 1.3% Cl enthielt,

⁶⁾ B. 22, 1010, Anm. 1 [1889].

⁷⁾ Brühl, B. 37, 2067 [1904]; Komppa, A. 368, 137 [1909].

⁸⁾ Claisen, B. 22, 1010 [1889]; Fleischhauer, Journ. prakt. Chem. [2] 47, 376 [1893].

⁹⁾ Abbegg-Auerbach, Handbuch, IV, 1, 1. Hälfte, S. 288.

¹⁰⁾ Bei der Darstellung des farblosen Esters schreibt Meuwsen dagegen einen kleinen Methylat-Überschuß vor.

was rund 2.5% S_2Cl_2 entspricht. Dies stimmt gut überein mit dem, was man auf Grund der Ausgangs-Mengen von S_2Cl_2 und $NaOCH_3$ erwarten konnte.

Jetzt wurde aus farblosem Dimethyl-thiosulfit und Schwefelchlorür durch Einwägen ein Gemisch hergestellt, das 2.5% S_2Cl_2 enthielt. Dies Gemisch war in der Farbe nicht zu unterscheiden von dem nach Meuwsen gewonnenen grünlich-gelben Ester, und bei der Destillation ging es vom ersten bis fast zum letzten Tropfen bei der gleichen Temperatur über wie dieser (Sdp.₁₃ 30.6°). Vor allem aber gab das Gemisch auch sämtliche chemischen Reaktionen, durch die sich nach Meuwsen der grünlich-gelbe von dem farblosen Ester unterscheidet, also sofortige und reichliche Schwefel-Abscheidung mit methylalkohol. Kali, Dunkelbraun-Färbung mit methylalkohol. Kaliumjodid-Lösung und rasch erfolgende Abscheidung eines voluminösen¹¹⁾ schwarzen Niederschlages beim Schütteln der absolut-ätherischen Lösung mit metallischem Quecksilber. Alle diese Reaktionen sind ebenso prompt mit einer reinen Lösung von S_2Cl_2 in absolut. Äther, die bei geeigneter Verdünnung auch die gleiche Farbe besitzt wie der grünlich-gelbe Ester, auszuführen.

Da das Molekulargewicht von S_2Cl_2 135, das von $S_2(OCH_3)_2$ 126 beträgt, ist es klar, daß eine geringe Beimengung von S_2Cl_2 bei der von Meuwsen durchgeführten Bestimmung des Molekulargewichtes von Dimethyl-thiosulfit nicht bemerkt werden konnte. Da ferner der berechnete Schwefelgehalt von $S_2(OCH_3)_2$ 50.8%, der von S_2Cl_2 47.5% beträgt, konnte die Beimengung auch bei der Elementar-analyse (wenigstens bei der S-Bestimmung) kaum auffallen.

Der grünlich-gelbe Ester wird, wenn man seine Lösung in Petroläther mit Natrium-methylat schüttelt, entfärbt. Diesen Vorgang faßt Meuwsen als eine Umlagerung von $S(OCH_3)_2$ in die symmetrische Verbindung $(SOCH_3)_2$ auf, und er gibt auch eine Theorie dazu. Nach meiner Auffassung besteht aber das Wesen dieses Vorganges einfach darin, daß der Rest von S_2Cl_2 , der bei der Darstellung, wie oben gezeigt, übrig bleiben muß, durch die erneute Behandlung mit Methylat nun auch noch umgesetzt wird. Dementsprechend war der nach Beendigung der Operation abfiltrierte Salzurückstand stark Cl-haltig, während das verwendete Methylat keine Spur Cl enthielt. Nach Meuwsen soll sich übrigens auch durch mehrstdg. Sieden unter vermindertem Druck die Umwandlung des grünlich-gelben in den farblosen Ester vollziehen. Ich ließ einige ccm des grünlich-gelben, nach Meuwsen dargestellten Esters 12 Std. unter 60—100 mm Druck (60—80°) sieden in einer Apparatur, in der der heiße Ester mit Gummi in Berührung kam. Dann destillierte ich den Ester ab und erhielt tatsächlich ein farbloses Destillat. Aber bei diesem Versuch waren die Gummistopfen stark angegriffen worden (ebenfalls eine Eigenschaft des S_2Cl_2). Als ich deshalb das Experiment in einer Glasschliff-Apparatur wiederholte, wobei außerdem auch noch die Luft, die durch die Siedecapillare eintrat, scharf getrocknet war, veränderte sich der gefärbte Ester nicht.

Bei dem grünlich-gelben Diäthylester von Meuwsen müssen die Verhältnisse ganz ähnlich liegen wie beim Methylester. Nur ist, da das

¹¹⁾ Nach Meuwsen soll der grünlich-gelbe Ester hierbei fast vollkommen unter Abscheidung von Quecksilbersulfid zerstört werden; tatsächlich reagiert aber wohl nur das darin enthaltene S_2Cl_2 mit Hg unter Bildung eines voluminösen Niederschlages von Quecksilber-sulfid und -chlorür.

reine $S_2(OC_2H_5)_2$ etwa 30° höher siedet als S_2Cl_2 , kein derart konstant siedendes Gemisch zu erwarten, wie beim Methylester. Nach Meuwensens Vorschrift werden wiederum etwa 2 g Natrium-äthylat weniger angewendet, als zur vollständigen Umsetzung des S_2Cl_2 nötig wären. Das Rohprodukt, das ich erhielt, siedete innerhalb eines Bereiches von etwa 15° . Durch eine zweite Destillation bei 16 mm Druck zerlegte ich dies Rohprodukt (38 g) in 3 Fraktionen: Die erste (9.5 g) siedete von $57\text{--}60^\circ$ und enthielt 1.2% S_2Cl_2 ; die zweite (17.5 g) ging von $60\text{--}63^\circ$ über, wobei das Thermometer lange bei 61.5° stehen blieb¹²⁾, und enthielt 0.7% S_2Cl_2 ; die dritte (7.5 g) wurde zwischen 63 und 70° aufgefangen und enthielt nur noch 0.3% S_2Cl_2 . Auffallend war, daß die drei Fraktionen trotz ihres verschiedenen Gehaltes an S_2Cl_2 gleich stark gefärbt waren; doch folgen diese Lösungen anscheinend nicht dem Beerschen Gesetz, wie auch daraus hervorgeht, daß die grünlich-gelben Gemische beim Erhitzen kräftiger gelb werden, während Abkühlung auf -80° die Farbe stark verblassen läßt (beim Zurückgehen auf Zimmer-Temperatur kehrt der ursprüngliche Farbton wieder).

Somit scheint es mir erwiesen, daß die von Meuwesen angenommenen grünlich-gelben Isomeren der farblosen Lengfeldschen Ester in Wirklichkeit nur durch Schwefelchlorür verunreinigte Lengfeldsche Ester sind.

Welche Konstitution den farblosen Estern zukommt, wird sich wohl am ehesten mit physikalischen Methoden feststellen lassen; chemische Methoden sind bei so verhältnismäßig labilen Verbindungen, wie sie sich von den niederen Oxydationsstufen des Schwefels ableiten, oft nicht eindeutig genug. Auf diesem Grunde möchte ich mich auch der Ansicht Meuwensens, daß bei der Alkali-Spaltung von Alkyl-thiosulfit Sulfoxylsäure-ester als Zwischenprodukt der Alkali-thiosulfat-Bildung anzunehmen sei, nicht ohne weiteres anschließen, zumal es mir trotz zahlreicher Versuche weder in alkalischem Medium mit Resorufin¹³⁾, noch in ammoniakalischem Medium mit Kobaltacetat¹⁴⁾, noch in saurem Medium mit Indigo, noch endlich mit Hilfe von Formalin als Abfangmittel¹⁵⁾ gelungen ist, eine Reaktion auf Sulfoxylsäure zu bekommen.

¹²⁾ Sdp.₁₆ für grünlich-gelbes $S_2(OC_2H_5)_2$ nach Meuwesen $62.0\text{--}62.7^\circ$.

¹³⁾ Eichler, Ztschr. analyt. Chem. **96**, 98 [1934].

¹⁴⁾ Scholder u. Denk, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 17 [1935].

¹⁵⁾ v. Deines u. Grassmann, l. c. (vergl. Anm. 2).