

form mehrmals extrahiert, dieses mit Wasser gewaschen und verdampft. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol und überschüssigem Pyridin 1 Stde. erhitzt; viel Äther fällt dann ein Harz, das aus Alkohol/Äther zu Drusen kleiner, zugespitzter Prismen und Nadeln krystallisierte; Ausbeute 89% d. Th. Das [α -Methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid entsteht natürlich auch direkt aus α -Bromäthyl-phenyl-keton mit Pyridin in wenig Alkohol. Es ist spielend löslich in kaltem Wasser, ebenso das Enol-Betain daraus. Mit Pikrylchlorid oder Chloranil in Chloroform entstehen wenig charakteristische, braune bis rotbraune Färbungen. Die Spaltung mit *n*-Natronlauge ist bereits ausgeführt²¹⁾.

C₁₄H₁₄ONBr (292). Ber. C 57.53, H 4.80. Gef. (kein Verlust) C 57.89, H 5.12.

Das Perchlorat bildet aus 10 Tln. heißem Wasser zugespitzte Prismen vom Schmp. 142.5°.

170. Alwin Meuwsen: Ester der thioschwefligen Säure, S₂(OR)₂.

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

(Eingegangen am 11. März 1936.)

1) Isomerie und Konstitution der Ester.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war die Ansicht vertreten worden, daß die Alkylderivate der hypothetischen thioschwefligen Säure in zwei isomeren Formen auftreten: einer grünlich-gelben von der Struktur S:S(OR)₂ und einer farblosen von der Konstitution RO.S—S.OR. H. Stamm wandte sich in einer Veröffentlichung²⁾ gegen die Existenz der grünlich-gelben Ester-Reihe und legte dar, daß diese nur ein bei der Destillation unverändert übergehendes Gemisch von farblosem Ester mit wenig Schwefelchlorür seien. Die Nachprüfung dieser Behauptung ergab ihre Richtigkeit; damit entfallen auch alle über die irrtümliche Existenz der grünlich-gelben Ester-Reihe seinerzeit gemachten Angaben.

Nicht hingegen der ebenfalls niedergelegte Hinweis auf die Isomerie der farblosen Thioschwefligsäure-ester mit den längst bekannten Alkylsulfonsäure-thioestern. Man kann diese geradezu als die asymmetrischen Ester betrachten, wenn man die farblosen Ester der thioschwefligen Säure als die symmetrisch gebauten Abkömmlinge dieser Säure ansieht. Bei ihren Alkylderivaten liegt somit der gleiche Fall vor, wie bei den analogen Verbindungen der schwefligen Säure selbst:

| | symmetrisch | asymmetrisch |
|--|----------------------------------|------------------------------|
| H ₂ SO ₃ : | OS(OR) ₂ | isomer R SO ₂ .OR |
| H ₂ S ₂ O ₂ : | S ₂ (OR) ₂ | „ R.SO ₂ .SR |

Wie eine nach F. Vieböck³⁾ vorgenommene Methoxyl- und Äthoxylgruppen-Bestimmung zeigte, sind in den symmetrisch gebauten Thio-

²¹⁾ B. 66, 608 [1933].

¹⁾ A. Meuwsen, B. 68, 121 [1935].

²⁾ B. 68, 673 [1935].

³⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, B. 63, 2818 [1930].

schwefligsäure-estern wirklich zwei Alkoxygruppen vorhanden. Damit hat sich die in der ersten Arbeit aufgestellte Konstitutionsformel $S_2(OR)_2$ als richtig erwiesen; die nur diskutierte Strukturmöglichkeit $RO.S.SO.R$ scheidet aus. Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die isomeren Thioschwefligsäure-ester den Schwefligsäure-estern analog gebaut sind; die früher angenommenen grünlich-gelben Ester $S:S(OR)_2$ haben sich nach der Arbeit von H. Stamm als Gemische erwiesen.

2) Lengfeldsche Ester und symmetrische Thioschwefligsäure-ester.

In der bereits angeführten Arbeit von H. Stamm hat sich ein Irrtum eingeschlichen, der nicht unberichtigt bleiben kann. Nach dem Wortlaut seiner Veröffentlichung „erhielt F. Lengfeld⁴⁾ schon vor 40 Jahren Substanzen, denen er die Formeln $S_2(OCH_3)_2$ und $S_2(OC_2H_5)_2$ zuerkannte Er (F. Lengfeld) beschreibt diese Verbindungen als farblose Öle“ Richtig ist, daß F. Lengfeld nur die Äthylverbindung als farbloses Öl beschreibt, hingegen den Methylester als „sehr blaßgelbes, fast farbloses Öl“ schildert. Da nun sicher steht, daß die reinen Verbindungen vollkommen farblose Flüssigkeiten sind, hat F. Lengfeld nur den unreinen Methylester in den Händen gehabt.

Versucht man weiter die von ihm für die Darstellung des farblosen Äthylesters angegebene Arbeitsweise genau auszuführen, so gelingt es nicht die farblose Äthylverbindung zu erhalten. Stets gewinnt man einen mehr oder weniger gelb gefärbten Körper. H. Stamm schreibt, daß er beim Nacharbeiten der von mir⁵⁾ veröffentlichten Vorschrift „anstandslos das farblose Produkt erhielt“. Der Unterschied zwischen beiden Vorschriften liegt hauptsächlich darin, daß F. Lengfeld äquivalente Mengen Alkoholat mit Schwefelchlorür umsetzt, während bei meiner Bereitungsweise überschüssiges Äthylat verwandt und so sämtliches zugesetztes Schwefelchlorür verbraucht wird.

Die somit nach den Angaben von F. Lengfeld bereiteten Körper sind (mehr oder weniger stark) gelb gefärbte, unreine Verbindungen.

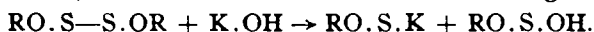
3) Verhalten der symmetrischen Thioschwefligsäure-ester $S_2(OR)_2$.

Betrachtet man die Körper als Disulfensäure-ester, $RO.S-S.OR$, so überrascht, daß es nicht gelang, den Schwefel ohne Zerstörung der Molekel zu oxydieren. Elementarer Sauerstoff ist ohne jeden Einfluß bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso ist auch mit Selendioxyd keine Einwirkung zu beobachten. Stickstoffdioxyd, Ozon, Wasserstoffperoxyd scheiden bei Oxydationsversuchen mit gelöstem Diäthylthiosulfit Schwefel ab. Vielleicht ist die S_2 -Gruppe im Molekül als Ganzes unveränderlicher als die übliche Schreibweise $-S-S-$ vermuten läßt. Auch aus der Umsetzung mit ätherischer Äthyl-magnesiumbromid-Lösung konnte nur wenig Diäthyl-disulfid isoliert werden; eine Abscheidung von elementarem Schwefel wurde nicht beobachtet. Wiederum ein Hinweis auf die relative Festigkeit der S_2 -Gruppe.

⁴⁾ B. 28, 449 [1895].

⁵⁾ l. c.

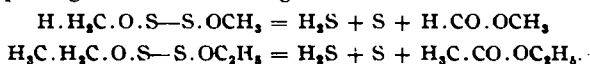
Sie wird jedoch zerstört bei der Verseifung mit methylalkohol. Kali. Eine 1-n. Lösung mischt sich zunächst mit Diäthylthiosulfit, das dann rasch, schon in der Kälte, in Schwefel und Kaliumthiosulfat übergeführt wird:



Von den beiden Körpern zerfällt der erste augenblicklich in Schwefel und Alkoholat, der zweite, ein Halb-ester der Sulfoxylsäure, S(OH)_2 , wird langsamer zu Thiosulfat (siehe später) verseift.

Auch beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck erleiden die Ester Spaltung.

Die Methylverbindung bleibt noch bis etwa 70° beständig, mehrstündiges Erwärmen auf 100° bewirkt bereits Gelbfärbung und eine Abnahme des Methoxylgehaltes um 1—2%. Beim längeren Sieden am Rückflußkühler (unter gleichzeitigem Durchleiten von trockenem Stickstoff) scheidet sich Schwefel ab und in den mit Lauge absorbierten Abgasen läßt sich ameisen-saures Salz mittels Sublimats nachweisen. — Nach 5 -6-stdg. Erhitzen von $\frac{1}{30}$ Mol. Diäthylthiosulfit unter den gleichen Umständen wie vorhin auf etwa 170° haben sich 1.5 g Schwefel abgeschieden. Der während des Erhitzens den Ester durchströmende Stickstoff entfärbt langsam Jodlösung, ein Zeichen, daß auch Schwefelwasserstoff entstanden ist. Wahrscheinlich verläuft die thermische Spaltung nach den Gleichungen:



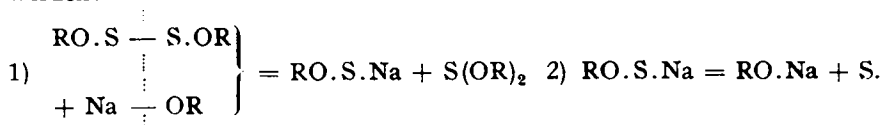
Damit verhalten sich die symmetrischen Thioschwefligsäure-ester beim Erhitzen unter normalem Druck wie Sulfensäure-Derivate, die nach A. Schöberl⁶⁾ Zerfall unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff erleiden.

171. Alwin Meuwsen und Hans Gebhardt: Über das Schwefelmonoxyd-diäthylacetal, $\text{S(OC}_2\text{H}_5)_2$ (Sulfoxylsäure-diäthylester).

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

(Eingegangen am 11. März 1936.)

Die symmetrischen Ester der thioschwefligen Säure zeichnen sich durch eine besondere, katalytisch verlaufende Reaktion aus: Gibt man nämlich wenig in absol. Alkohol gelöstes Alkoholat hinzu, so scheidet sich bei gelindem Erwärmen im Verlaufe weniger Minuten die Hälfte des ursprünglich im Molekül enthaltenen Schwefels in krystalliner Form ab. Die Umsetzung wurde bislang am farblosen, *symm.* Diäthylthiosulfit, $\text{S}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, studiert. Es zeigte sich, daß etwa 40 mg Natrium, gelöst in 1 ccm absol. Alkohol genügen, um 30 g (d. i. $\frac{1}{5}$ Mol.) Ester in Schwefel und einen Restkörper zu spalten. Diese katalytisch verlaufende Zersetzung kann wie folgt gedeutet werden:



⁶⁾ A. 507, 114 [1933].