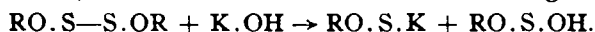


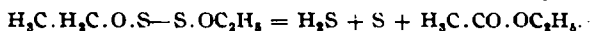
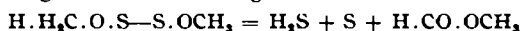
Sie wird jedoch zerstört bei der Verseifung mit methylalkohol. Kali. Eine 1-n. Lösung mischt sich zunächst mit Diäthylthiosulfit, das dann rasch, schon in der Kälte, in Schwefel und Kaliumthiosulfat übergeführt wird:



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:



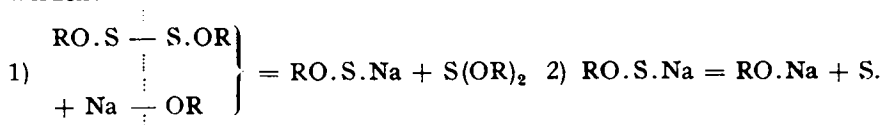
Damit verhalten sich die symmetrischen Thioschwefligsäure-ester beim Erhitzen unter normalem Druck wie Sulfensäure-Derivate, die nach A. Schöberl⁶⁾ Zerfall unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff erleiden.

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].

Das primär entstehende Spaltstück RO.S.Na entläßt augenblicklich Schwefel aus dem Molekülverband unter gleichzeitiger Rückbildung der ursprünglich vorhandenen Menge von Alkoholat, so daß dies neue Mengen von Thioschwefligsäure-ester zersetzen kann. Nur in Alkohol gelöstes, also mit dem flüssigen Alkylthiosulfit in homogener Phase vorhandenes Alkoholat übt obige Wirkung aus; mit festem Alkoholat und nicht lösend wirkendem Diäthylthiosulfit konnte nur eine Gelbfärbung des Äthylats beobachtet werden.

Destilliert man die vom Schwefel befreite Flüssigkeit im Vakuum, so scheidet sich an den Wänden des Kolbens nochmals eine kleine Menge Schwefel ab, die zur ersten addiert fast quantitativ die Hälfte des in der Ausgangsmenge enthaltenen Elementes ergibt. Die Wiederholung der Vakuumfraktionierung im N_2 -Strom liefert schließlich eine konstant übergehende Flüssigkeit, die bei 35° unter 32 mm Hg-Druck siedet. Auch bei normalen Druckbedingungen destilliert sie fast unzersetzt bei 117° und 733 mm Hg. Es ist eine farblose, brennbare, stechend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, leicht mischbar mit den üblichen organischen Solvenzien. Säuren zersetzen unter Schwefel-Abscheidung.

Die analytisch gefundene Zusammensetzung, wie die in Benzol gemessene Gefrierpunkterniedrigung, entsprechen sehr gut der Formel $\text{S}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Für die Beurteilung der Konstitution müssen jedoch folgende Formelbilder in Betracht gezogen werden:



Formel III scheidet ohne weiteres auf Grund der rein physikalischen Eigenschaften als Struktur für den neuen Körper aus: Die 6-wertigen Schwefel enthaltende Verbindung ist das längst bekannte Diäthylsulfon, ein farbloser fester Körper vom Schmp. $73\text{--}74^\circ$. Dasselbe gilt für die Konstitution IV, eine Verbindung, die in Form einer sirupartigen, nicht destillierbaren Flüssigkeit erst neuerdings¹⁾ in reiner Form aus Schwefelwasserstoff und Äthylenoxyd dargestellt worden ist. Zwischen den beiden verbleibenden Möglichkeiten I und II entscheidet eine nach F. Vieböck²⁾ ausgeführte Äthoxylgruppen-Bestimmung, die eindeutig auf das Vorhandensein von zwei Äthoxylgruppen im neuen Körper hinweist. Er ist also seiner Konstitution nach ein Schwefelmonoxyd-diäthylacetal oder ein (*symm.*) Sulfoxylsäure-diäthylester. Damit stimmt auch sein Verhalten bei der Verseifung und Oxydation überein.

Das Diäthylacetal des Schwefelmonoxyds ist autoxydabel und geht dabei in *symm.* Diäthylsulfit über. Bei Raumtemperatur werden etwa 0.5 g der neuen Verbindung durch einen feinperligen Sauerstoffstrom im Verlaufe von 30 Stdn. oxydiert. Danach setzt verd. Salzsäure keinen Schwefel mehr in Freiheit und bei gelindem Erwärmen entweicht Schwefeldioxyd, das Verseifungsprodukt des *symm.* Schwefligsäure-esters. Auch eine Bestimmung des Siedepunkts, der angenehme Geruch und die Elementaranalyse des Oxydationsprodukts bestätigen einwandfrei die Entstehung von *symm.* Diäthylsulfit.

¹⁾ C. D. Nenitzescu u. N. Scarlatescu, B. **68**, 587 [1935].

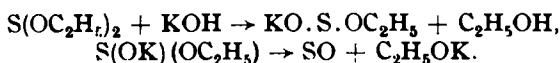
²⁾ F. Vieböck u. C. Brecher, B. **68**, 2818 [1930].

Genau denselben Körper bekommt man nun auch durch andere Oxydationsmittel. Niemals konnte Diäthylsulfat bei der Einwirkung oxydierender Reagenzien beobachtet werden. So gewinnt man beim Einleiten von überschüssigem Stickstoffdioxid in die absol. ätherische Lösung³⁾ *symm.* Diäthylsulfit in 60-proz. Ausbeute. Mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton läßt sich das Schwefelmonoxyd-diäthylacetal sogar titrieren: die Rotfärbung bleibt ziemlich genau dann bestehen, wenn die Ausgangsverbindung auf die Oxydationsstufe der schwefligen Säure gebracht ist. Gut läßt sich auch die Oxydation mit Selendioxyd beobachten, das schon in der Kälte unter Abscheidung von rotem Selen in komplizierter Reaktion sich umsetzt. Selbst bei Einwirkung eines so starken Oxydants wie Ozon konnte nicht die Bildung von Diäthylsulfat beobachtet werden; wiederum entsteht nur Diäthylsulfit.

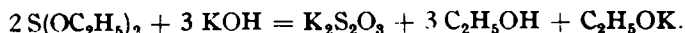
Die Oxydation zum 6-wertigem Schwefel läßt sich mit überschüssigem Perhydrol bei Gegenwart von Kaliumacetat in Eisessig-Lösung bewirken. Allein hier tritt durch die gleichzeitig erfolgende Verseifung Zerstörung des Ausgangsmoleküls ein, es muß sich Schwefelsäure bilden, ebenso wie bei der oxydativen Zerstörung der Substanz mit rauchender Salpetersäure.

Immer dann, wenn Sauerstoff durch irgend ein Agens unter Erhaltung der Acetal-Molekel an sie herangebracht wird, entsteht Diäthylsulfit, wogegen die Bildung von Diäthylsulfat nicht nachgewiesen werden konnte. Dieser zuerst vielleicht überraschende Reaktionsbefund findet seine Klärung durch zwei Tatsachen. Einmal ist, wie aus Parallelversuchen hervorging, Diäthylsulfit nicht autoxydabel, noch durch die zur Oxydation des Acetals benützten Stoffe in Diäthylsulfat überzuführen. Die Aufnahme von Sauerstoff wird daher nach Erreichung der Schwefeldioxyd-Stufe haltmachen. Weiterhin ist das Oxydationsprodukt des Schwefelmonoxyds, des Grundkörpers des Acetals, Schwefeldioxyd und nicht das Anhydrid der Schwefelsäure.

Der neue Körper ist also ein Schwefelmonoxyd-diäthylacetal oder, was dasselbe ist, ein symmetrischer Ester der in freiem Zustande unbekanntes Sulfoxylsäure, SO₂H₂. Als Ester muß die Verbindung verseifbar sein. Bei der Einwirkung von methylalkohol. Kali entsteht in der Hauptsache Thiosulfat neben wenig Sulfid und Sulfit. Als Primärprodukt darf hierbei ein sehr unbeständiges Estersalz angenommen werden, das zum Zerfall in Schwefelmonoxyd und Alkoholat neigt:



Ist nun von vornherein überschüssiges Kali zugegen, so wird das in statu nascendi befindliche Monoxyd augenblicklich in Sulfoxylat übergeführt, das ebenso schnell Kondensation zu Thiosulfat⁴⁾ erleidet: $\text{SO} + \text{HOK} = \text{HSO}_3\text{K}$ und $2 \text{HSO}_3\text{K} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Nur ein kleiner Teil des Schwefelmonoxyds entgeht dieser Hauptreaktion, er zerfällt in Schwefeldioxyd und Schwefel, die mit Lauge Sulfit und Sulfid liefern. Die bei der Verseifung mit methylalkohol. Kali zu etwa 90% sich abspielende Brutto-Reaktion ist daher:



³⁾ R. Pummerer, B. 43, 1405 [1910].

⁴⁾ F. Foerster u. E. Th. Mommsen, B. 57, 258 [1924].

Trotz mancher Versuche gelang es nicht, die Verseifung bei der Sulfoxylat-Stufe abzustoppen. Als besonders aussichtsreich erschien es Kupfer(I)-oxyd bei mäßiger Temperatur (110°) mit dem Acetal umzusetzen, um in Analogie zur Darstellung des Kupfer(I)-sulfates ⁵⁾: $\text{Cu}_2\text{O} + (\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{O}$ zum Kupfer(I)-sulfoxylat zu gelangen. Allein die analoge Umsetzung versagte sich; es entstand ein Gemenge von verschiedenen Oxyden und Sulfiden des Kupfers und deutlich am Geruch und durch Reaktion einer ammoniakalischen Silberlösung erkennbarer Acetaldehyd:



Mit der durch Kupfer(I)-oxyd ausgelösten Zersetzung (ohne Oxyd bleibt der Ester bei 110° beständig) verhält sich der *symm.* Sulfoxylsäure-diäthylester, der die Gruppe —S. OR besitzt, wie Sulfensäure-Derivate. A. Schöberl konnte schon früher nachweisen ⁶⁾, daß diese bei der Hydrolyse von Disulfiden vorübergehend entstehen und unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zerfallen.

Ein anderer Verlauf der Zersetzung konnte auf thermischem Wege beobachtet werden. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° im Einschlußrohr tritt unter Entstehung von Schwefeldioxyd Verkohlung ein. Aus der kohligen Substanz ließ sich Schwefel extrahieren. Demnach scheint sich die Zersetzung hier nach der Gleichung: $2 \text{S}(\text{OR})_2 = 2 \text{R}_2\text{O} + 2 \text{SO} \begin{matrix} \nearrow \text{SO}_2 \\ \searrow \text{S} \end{matrix}$ abzuspielen. Äther konnte nicht nachgewiesen werden.

Um die chemische Natur des Schwefelmonoxyd-diäthylacetals noch mehr herauszuheben, wurde auch der noch unbekannte isomere Äthylsulfinsäure-äthylester, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, dargestellt und untersucht. Durch Umsetzung des leicht zugänglichen äthylsulfinsauren Magnesiums in petrol-ätherischer Suspension in der Kälte mit trockenem Chlorwasserstoff wurde rohe Äthylsulfinsäure erhalten. Der ungereinigte Körper wurde sogleich mit überschüssigem Thionylchlorid in das noch unbekannte Äthylsulfinsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO} \cdot \text{Cl}$, übergeführt. Es ist eine bei 50.5° unter 14 bis 15 mm Hg siedende, an feuchter Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die nicht autoxydabel ist. Mit absol. Alkohol läßt sie sich in der Kälte zum gewünschten Äthylsulfinsäure-äthylester umsetzen, einer farblosen, esterartig riechenden Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 60° unter 13—14 mm Hg liegt, also um etwa 30° höher, als beim isomeren *symm.* Sulfoxylsäure-diäthylester. Auch sonst bestehen scharfe Unterschiede zwischen beiden Isomeren: der Äthylsulfinsäure-ester — mit nur einer Äthoxylgruppe — ist wasserlöslich, nicht autoxydabel, auch nicht mit Stickstoffdioxyd, Kaliumpermanganat oder Selendioxyd zum Sulfonsäure-ester zu oxydieren. Methylalkoholische Kalilauge führt glatt in äthylsulfinsaures Kalium über.

Somit scheinen auch die Ester der hypothetischen Sulfoxylsäure, SO_2H_2 , in zwei isomeren Formen aufzutreten: symmetrisch gebaut in den Schwefelmonoxyd-acetalen $\text{S}(\text{OR})_2$, von asymmetrischer Struktur hingegen in den schon in mehreren Vertretern bekannten Sulfinsäure-estern $\text{R} \cdot \text{SO} \cdot \text{OR}$.

⁵⁾ A. Recoura, Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1105 [1909].

⁶⁾ A. 507, 114 [1933].

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Schwefelmonoxyd-diäthylacetals, $S(OC_2H_5)_2$.

Zu 30.8 g reinem Diäthylthiosulfit ($\frac{1}{5}$ Mol.) setzt man 1 ccm einer vorher filtrierten Lösung von 0.5 g Natrium in 10 ccm absol. Äthylalkohol. Den mit einem Schliffstopfen verschlossenen Reaktionskolben erwärmt man nun langsam unter Umschwenken auf etwa 60—70°, läßt etwas abkühlen und wiederholt diese Operation mehrmals. Nach Verlauf von ungefähr 20 Min. hat das Reaktionsgemisch tiefgelbe Farbe angenommen, bei geringer Abkühlung krystallisiert bereits etwas Schwefel aus, und nun wird nach neuerlichem Erhitzen auf 60—70° der Kolben unter laufendem kaltem Wasser stark gekühlt, wobei eine reichliche Menge Schwefel in krystalliner Form zur Abscheidung gelangt. Nach nochmaligem etwa 1-stdg. Stehenlassen filtriert man durch schwaches Saugen an der Pumpe ab und unterwirft das Filtrat der Vakuum-Destillation im N_2 -Strom. Bei der ersten Fraktionierung scheidet sich nochmals wenig Schwefel im Kolben ab, die Siedetemperatur sinkt hierbei und der zur Lösung des Alkoholats benützte Alkohol geht in den Vorlauf über. Den gesamten, danach übergehenden Anteil unterwirft man einer zweiten, evtl. dritten Vakuum-Destillation mit Widmer-Kolonnen im N_2 -Strom unter jedesmaliger Abtrennung eines geringen Vor- und Nachlaufes. Der reine Körper siedet bei 34.75—35.2° unter 32 mm Hg oder 38.7—38.9° bei 36—37 mm Hg bzw. 116.7—117.5° bei 733 mm Hg. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ist sorgfältig äußere Überhitzung zu vermeiden.

Die Ausbeute ist unter anderem abhängig von der Menge des zur Verwendung gelangenden Alkoholats. Im obigen Falle beträgt sie ungefähr 45% d. Th. Setzt man hingegen nur 20 mg Natrium in Form seiner absol. alkohol. Lösung (1 ccm), statt wie vorhin 50 mg, zur selben Estermenge ($\frac{1}{5}$ Mol), so ist die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner, die Einwirkungsdauer muß auf etwa die doppelte Zeit (40 Min.) bemessen werden; allein die Ausbeute steigt, besonders, wenn die erste Destillation langsam geführt wird, auf etwa 60% an. Gleichzeitig gewinnt man nach der zweiten bzw. dritten Fraktionierung ein recht reines Produkt.

4.152, 36.6 mg Sbst.: 5.986, 52.7 mg CO_2 , 3.015, 26.6 mg H_2O . — 0.1537, 0.1811 g Sbst.: 0.2918, 0.3404 g $BaSO_4$. — 0.6498, 0.8691, 1.5219 g Sbst. in 22.0 g Benzol: $\Delta = 1.227^\circ, 1.641^\circ, 2.880^\circ$ (kryoskop.). — 32.6, 22.1 mg Sbst.: 31.66, 21.40 ccm n_{10}^{20} $Na_2S_2O_3$ (Äthoxygruppen-Bestimmung nach F. Vieböck).
 $S(OC_2H_5)_2$. Ber. C 39.35, H 8.19, S 26.23, Mol.-Gew. 122.
 Gef. „ 39.32, 39.27, „ 8.13, 8.13, „ 26.08, 25.82, „ „ 124, 124, 123.
 Ber. OC_2H_5 73.8. Gef. OC_2H_5 72.9, 72.7.

Autoxydation von $S(OC_2H_5)_2$.

Durch etwa $\frac{1}{2}$ g des frisch bereiteten Esters wurde ungefähr 24 Stdn. lang ein feinperliger Strom der Bombe entnommenen Sauerstoffs geschickt. Zur Reinigung hatte er vorher eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Intensiv-waschflasche, hierauf ein langes Ätzkali-Rohr, endlich eine mit dichter Glaswolle gefüllte Röhre passiert. Nach beendeter Oxydation besaß die verbleibende Flüssigkeit nicht mehr den stechenden Geruch des Ausgangskörpers, sondern den angenehm brenzlichen von *symm.* Diäthylsulfid. Eine Mikrobestimmung des Siedepunktes nach Emich ergab 156° statt 158°.

33.1 mg Sbst.: 41.6 mg CO₂, 21.3 mg H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 0.3139 g BaSO₄.
 OS(OC₂H₅)₂. Ber. C 34.78, H 7.24, S 23.20. — O₂S(OC₂H₅)₂. Ber. C 31.17, H 6.49, S 20.75.
 Gef. C. 34.28, H 7.20, S. 23.51.

In einem zweiten Versuch wurde der aufgenommene Sauerstoff volumetrisch ermittelt. In einer kleinen Schüttelente wurde $\frac{1}{80}$ Mol = 1.53 g Schwefelmonoxyd-diäthylacetal in 5 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nun bei ständig zuströmendem trockenem Sauerstoff 480 Stdn. ununterbrochen bei Raumtemperatur (ohne Katalysator) geschüttelt. Das hiernach erreichte Maximum der Gasaufnahme wurde bei weiterem 80-stdg. Schütteln nicht mehr überschritten.

O₂-Verbrauch für die OS(OC₂H₅)₂-Stufe: Ber.: 280 ccm; gef. 283 (0^o.760 ccm).

Nach Abdestillieren des beigemengten Tetrachlorkohlenstoffs gingen unter 19 mm Hg und zwischen 59 und 59.8^o 1.35 g (statt 1.5 g) *symm.* Diäthylsulfid über.

Titration mit Kaliumpermanganat.

10.5357 g ($\frac{1}{15}$ Mol) reinstes, feinpulvriges Kaliumpermanganat wurde in 11 Aceton gelöst, das vorher über Kaliumpermanganat destilliert, mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals rektifiziert worden war. Die so hergestellte Maßlösung ließ man zu Acetonlösungen von bekannten Einwagen an Sulfoxylsäure-diäthylester solange fließen, bis die Rotfärbung in der Kälte bestehen blieb.

0.1114 g Sbst.:	Ber.	9.13	Gef.	9.22 ccm KMnO ₄
0.1558 g	12.77	..	12.57
0.5088 g	41.71	..	42.50
0.3298 g	27.03	..	27.20

Die berechneten Werte sind auf der Grundlage ermittelt, daß 1000 ccm obiger Aceton-Lösung (von $\frac{1}{15}$ Mol Kaliumpermanganat) 12.2 g (= $\frac{1}{10}$ Mol) Sulfoxylsäure-diäthylester zu Diäthylsulfid zu oxydieren vermögen.

Auch nach längerer Einwirkung von überschüssigem Oxydans in der Siedehitze konnte wiederum kein Diäthylsulfat isoliert werden.

Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf S(OC₂H₅)₂.

a) Stickstoffdioxyd: 3 g (= $\frac{1}{40}$ Mol) Schwefelmonoxyd-diäthylacetal wurden in 25 ccm absol. Äther gelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und (mit trockenem Stickstoff verdünntes) überschüssiges Stickstoffdioxyd eingeleitet. Es wurde durch Erhitzen von vorher scharf getrocknetem, mit Seesand vermischtem Bleinitrat gewonnen. Die einsetzende Oxydation war alsbald an der schön dunkelgrünen Farbe der ätherischen Lösung erkennbar. Bei Zimmertemperatur verschwindet die Grünfärbung unter Entweichen von Stickstoffoxyden und nach Abdestillieren des Äthers ging unter 18—19 mm Hg zwischen 57—57.6^o reines Diäthylsulfid restlos über, das mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, ohne jede Trübung Schwefeldioxyd lieferte. Ausbeute 2.2 g, d. s. 64% d. Th.

b) Ozon: In 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff, der zwecks Reinigung vorher mit Phosphorperoxyd 2 Stdn. geschüttelt und dann abdestilliert worden war, wurden wiederum 3 g Sulfoxylsäure-diäthylester gelöst. Dann wurde unter guter Außenkühlung während 7 Stdn. etwa 1-proz. Ozon in raschem Strome (9—10 l je Stde.) durchgeleitet. Nach Absaugen des Lösungsmittels an der

Wasserstrahlpumpe ergab die nachfolgende Vakuum-Destillation ein zwischen 57.5 — 58.5° unter 16 — 17 mm Hg restlos übergehendes Diäthylsulfid. Ausbeute 2.4 g, d. s. 70% d. Th.

c) Selendioxyd: Ohne mit einem Solvens zu verdünnen, wurde $\frac{1}{40}$ Mol Acetal langsam mit 2.8 g reinem Selendioxyd (Mol-Verhältnis $1:1$) versetzt. Unter Wärmetönung findet sofort Abscheidung von rotem Selen statt, während gleichzeitig der Geruch von Schwefeldioxyd auftritt. Anderentags wurde abfiltriert, mit wenig absol. Äther nachgewaschen und das Ganze der Vakuum-Destillation unterworfen. Hierbei schied sich nochmals wenig Selen an der Kolbenwand ab, während bei 57.5° und 17 — 18 mm Hg wenige, deutlich nach Diäthylsulfid riechende Tropfen übergingen. Im Destillationskolben selbst verblieb eine ölige, selenhaltige, wohl aus Diäthylselenit bestehende Flüssigkeit. Die etwas weniger einfach verlaufende Oxydation gehorcht wahrscheinlich der Gleichung:



Vergleichsversuche mit Diäthylsulfid.

a) Wie bei der Autoxydation des Schwefelmonoxyd-diäthylacetals beschrieben, wurde durch 1 g reines *symm.* Diäthylsulfid 58 Stdn. lang reiner Sauerstoff in kleinen Blasen geschickt. Der typische Geruch des Diäthylsulfids verschwand hierbei nicht und nach der Behandlung mit Sauerstoff hatte der Körper denselben Schwefelgehalt wie vorher.

0.1429 g Sbst.: 0.2396 g $BaSO_4$.

$OS(OC_2H_5)_2$. Ber. S 23.15. Gef. S 23.03.

Symm. Diäthylsulfid ist demnach durch elementaren Sauerstoff bei Raumtemperatur nicht in Diäthylsulfat überführbar.

b) In Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Diäthylsulfid ($\frac{1}{40}$ Mol) wurde unter guter Kühlung 8 Stdn. lang 5 -proz. Ozon eingeleitet. Das Reaktionsprodukt roch nach Schwefeldioxyd und über dem Tetrachlorkohlenstoff war etwa 0.5 — 1 ccm wäßrige Schwefelsäure zu beobachten. Ihre Bildung ist unschwer durch die teilweise zerstörende Wirkung des Ozons auf die Äthylgruppen zu erklären. Aus der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung konnte wiederum nur unverändertes Diäthylsulfid, aber kein Diäthylsulfat gewonnen werden.

c) Mit Selendioxyd tritt weder in der Kälte noch in der Wärme ein Umsatz unter Abscheidung von rotem, elementarem Selen ein. Ebenso konnte beim Einleiten von Stickstoffdioxyd in die absol. ätherische Lösung keine Oxydation beobachtet werden.

Es besteht wohl ein wesentlicher Unterschied zwischen symmetrischen Alkylsulfiten und den Alkalisalzen der schwefligen Säure: diese sind autoxydabel, besonders in Lösung, jene hingegen ohne Zerstörung der Molekel nicht der Oxydation zugänglich.

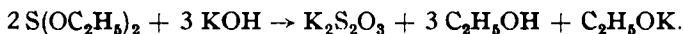
Verseifung von $S(OC_2H_5)_2$.

3 g Sulfoxylsäure-diäthylester (25 Milli-Mole) wurden in etwa 20 ccm Methylalkohol gelöst und in einer N_2 -Atmosphäre auf einmal mit 29.11 ccm methylalkohol. $2-n$. Kalilauge versetzt. Nach wenigen Sekunden fällt ein weißer, krystalliner Niederschlag aus, wobei die überstehende Flüssigkeit gelb bis schwach rötlich wird. Der am nächsten Tage davon befreite Bodenkörper wurde mit Methanol gewaschen und danach getrocknet. Er wog 2.1072 g und bestand auf Grund jodometrischer Titration aus reinem wasserfreien Kaliumthiosulfat.

0.1529 g Sbst. verbraucht. 7.96 und 8.00 ccm $n_{10}^- J_2$.

$K_2S_2O_3$. Ber. 8.05 , Gef. 7.98 ccm $n_{10}^- J_2$.

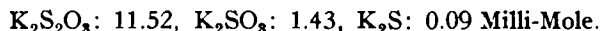
Die von festem Thiosulfat befreite Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasser auf 500 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung benötigten mit Phenolphthalein als Indicator 20.87 ccm n_{20} -HCl. Demnach sind in der ganzen Lösung noch 10.4 ccm 2-n. KOH vorhanden, also nur 18.71 ccm 2-n. KOH der ursprünglich zugegebenen Alkalimenge zur Verseifung verbraucht worden. Dies entspricht der Brutto-Gleichung:



Die in Lösung befindlichen Kaliumsalze der verschiedenen Schwefel-Sauerstoffsäuren wurden nach der Methode von A. Kurtenacker und E. Goldbach⁷⁾ ermittelt.

Verbrauch n_{10} -J ₂ -Lösung für Sulfid, Sulfit und Thiosulfat:	34.63 ccm.
„ „ „ Sulfid und Thiosulfat	32.78 „
„ „ „ Thiosulfat:	4.26 „

Demnach sind bei der Verseifung von 25 Milli-Molen Sulfoxylsäure-ester entstanden:



An Stelle der ursprünglich im Ester vorhandenen 25 Milli-Atome Schwefel sind 24.6 als Kaliumsalze der verschiedenen Säuren wiedergefunden worden.

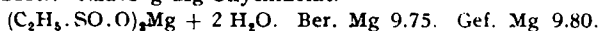
Benutzt man 1.8-n. Lauge zur Verseifung ohne den Ester wie vorher zu verdünnen, so tritt unter starker Wärmetönung Orange-Färbung auf und Schwefel scheidet sich ab. Nach 12-stdg. Stehenlassen ist er unter Thiosulfat-Bildung wieder verschwunden.

Bei einem Versuche, das hypothetische Estersalz $\text{KO.S.OC}_2\text{H}_5$ mit viel überschüssigem Ester und wenig Lauge zu erhalten, trat Schwefelabscheidung ein. Das aus dem Estersalz sich anscheinend leicht abspaltende Schwefelmonoxyd kann nicht durch Lauge gebunden werden und verfällt der Disproportionierung zu Schwefel und Schwefeldioxyd.

Darstellung des Äthylsulfinsäurechlorids, $\text{C}_2\text{H}_5.\text{SO}.\text{Cl}$.

a) Zur Herstellung des äthylsulfinsäuren Magnesiums aus Äthylmagnesiumbromid-Lösung und Schwefeldioxyd wurde nach A. Rosenheim⁸⁾ verfahren. Hierbei ist wesentlich, das Gas unter guter Kühlung in die ätherische Grignard-Lösung zu leiten und das sich abscheidende rohe Magnesiumsalz nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtration der Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade umzukristallisieren. Die Flüssigkeitsoberfläche bedeckt sich alsbald mit dem reinen Magnesiumsulfinat, das ständig beiseite geräumt wird, bis die verbleibende Mutterlauge nur noch wenige ccm beträgt. Sie enthält sämtliches Magnesiumbromid gelöst. Man wäscht das abgeschiedene Salz mit wenig Methanol und trocknet im Exsiccator. 8 g Magnesium ergeben bequem 25 g reines Sulfinat, d. s. 60% Ausbeute.

0.1601 g Sbst.: 0.2248 g Mg-Oxychinolat.



b) 12.3 g (= $\frac{1}{20}$ Mol) Magnesiumsulfinat werden fein zerrieben, in etwa 150 ccm leichtsiedendem Petroläther (nicht Äther) suspendiert und unter Eis-Kochsalz-Kühlung und häufigem Schütteln trockner Chlorwasserstoff

⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 177 (1927).

⁸⁾ A. Rosenheim u. L. Singer, B. **37**, 2152 (1904).

eingeleitet. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird vom festen Salz abgegossen, neuerdings mit etwa 50 ccm Petroläther überdeckt und weiter Chlorwasserstoff zugeführt. Unterdessen wird die abgegossene petrolätherische Lösung unter Stickstoff im Vakuum konzentriert. Das ganze Verfahren wird innerhalb 4 Stdn. etwa 15-mal wiederholt. Längeres Extrahieren ist zu vermeiden, da die freie Sulfinsäure leicht der Dismutation⁹⁾ unterliegt. Zur gesamten vom Petroläther befreiten Roh-Sulfinsäure wird unter guter Eiskühlung langsam überschüssiges, reines, wasserhelles Thionylchlorid zugesetzt und vor Feuchtigkeit geschützt über Nacht stehen gelassen. Nach Absaugen des nicht verbrauchten Thionylchlorids gehen bei der Vakuum-Destillation 5 g schwach gelb gefärbtes Säurechlorid vom Sdp.₁₅₋₁₆ 53° über. Ausbeute: 45%.

0.1905 g Sbst.: 0.2415 g AgCl. — 0.2236 g Sbst.: 0.4813 g BaSO₄. — 0.1704 g Sbst.: 0.1336 g CO₂ und 0.0736 g H₂O.

$C_4H_8SO_2Cl$. Ber. C 21.42, H 4.46, S 28.57, Cl 31.25.

Gef. „ 21.38, „ 4.83, „ 28.30, „ 31.36.

Durch 0.5 g des Säurechlorids wurde während 144 Stdn. ein feinperliger Sauerstoffstrom gesandt und hierauf der Körper verbrannt:

0.1566 g Sbst.: 0.1249 g CO₂, 0.0070 g H₂O.

$C_4H_8SO_2Cl$. Ber. C 21.42, H 4.46. Gef. C 21.77, H 5.00.

Danach dürfte das Säurechlorid nicht autoxydabel sein.

Äthylsulfinsäure-äthylester, $C_2H_5SO_2OC_2H_5$.

5 g Sulfinsäurechlorid werden langsam unter äußerer Kühlung zu 6 g absol. Äthylalkohol gegeben und 4 Stdn. stehen gelassen. Bei der anschließenden Vakuum-Destillation im N₂-Strom destilliert nach einem Vorlauf von Alkohol farbloser, bei 60° unter 13—14 mm Hg siedender Ester über. Ausbeute: 4 g, d. s. 73% d. Th.

0.1504 g Sbst.: 0.2156 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1661 g Sbst. (3 mal dest.): 0.3099 g BaSO₄. — 24.6, 58.0 mg Sbst.: 12.01, 28.26 ccm n_{15}^{20} -Na₂S₂O₃ (Äthoxylgruppen-Bestimmung nach P. Vieböck).

$C_4H_{10}SO_2OC_2H_5$. Ber. C 39.35, H 8.20, S 26.23, OC₂H₅ 36.9.

Gef. „ 39.10, „ 8.52, „ 25.63, „ 36.7, 36.6.

Zur Prüfung des Aufnahmefähigkeit gegenüber molarem Sauerstoff wurde ein feiner Strom des reinen Gases während 160 Stdn. durch 0.5 g des Sulfinsäure-esters gesandt und hierauf der Körper analysiert.

0.1570 g Sbst.: 0.2224 g CO₂, 0.1143 g H₂O.

$C_4H_{10}SO_2OC_2H_5$. Ber. C 39.35, H 8.20. Gef. C 38.63, H 8.14.

Der Ester ist demnach nicht autoxydabel. Er reagiert nicht wie das Schwefelmonoxyd-acetal mit Selendioxyd unter Selenabscheidung. Kaliumpermanganat-Lösung wird in Braunstein übergeführt, stöchiometrische Verhältnisse konnten jedoch nicht ausfindig gemacht werden.

Verseifung von $C_2H_5SO_2OC_2H_5$.

1.5 g Ester wurden mit 5 ccm methylalkohol. 1.8-n. Kalilauge (statt 6.8 ccm ber.) versetzt. Hierbei trat weder Erwärmung noch Gelbfärbung auf. Das Ganze wurde 8 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Lösung klar und wasserhell blieb. Beim Erkalten schieden

⁹⁾ J. v. Braun u. K. Weißbach, B. 68, 2836 [1930].

sich feine, glänzende Nadeln ab. Nach Zusatz von etwas Methanol und Äther wurde nach 2-stdg. Stehenlassen abgesaugt und die Mutterlauge nochmals zur Krystallisation eingedampft. Die Gesamtmenge der mit Methanol gewaschenen und hierauf getrockneten Krystalle betrug 1.18 g gegenüber 1.23 g der theoretischen Menge äthylsulfinsaures Kalium. Zur Analyse wurde es noch einige Stdn. bei 150—160° getrocknet.

0.1174 g Sbst.: 0.2041 g BaSO₄. — 0.1494 g Sbst.: 0.0976 g K₂SO₄.
C₈H₈.SO₂K. Ber. S 24.2, K 29.55. Gef. S 23.9, K 29.32.

Die Verbindung stellt rein weiße, nur in Wasser leicht lösliche, nicht autoxydable Krystalle dar. Die heiße wäßrige Lösung entfärbt angesäuertes Kaliumpermanganat; quantitative Beziehungen konnten noch nicht ermittelt werden.

Bei der vorliegenden Arbeit erfreuten wir uns der Bereitstellung von Mitteln aus dem Nürnberger Sonderfonds für wissenschaftliche Arbeiten, wofür wir unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

172. A. Korolew, I. Bilik und A. Tschuxanowa: Über kolloide Eigenschaften der Lösungen von Naphthalin-sulfonsäuren.

[Aus d. Woroschilow-Institut für Zwischenprodukte u. Farbstoffe, Moskau.]

(Eingegangen am 4. März 1936.)

Es war unsere Aufgabe, ein Verfahren auszuarbeiten, nach welchem man einige technische Naphthalin-sulfonsäuren quantitativ analysieren, d. h. bestimmen konnte, wie hoch in ihnen der Gehalt an den einzelnen Isomeren war.

Wir wählten den Weg der Trennung der Naphthalin-sulfonsäuren durch Darstellung ihrer schwerlöslichen Salze mit aromatischen Aminen. Jedoch fanden wir bald, daß ein Analysen-Verfahren, das geeignet zu sein schien, wenn wir die in den technischen Rohprodukten enthaltenen Naphthalin-sulfonsäuren in chemisch reinem Zustand mischten, nicht immer befriedigende Resultate gab, wenn es bei technischen Gemischen von Naphthalin-sulfonsäuren angewandt wurde. In diesen Fällen mußte die Technik der Analyse oft durch Einschaltung zusätzlicher Operationen, die die Genauigkeit der Werte garantieren sollten, ergänzt werden.

Die Löslichkeits-Faktoren der schwerlöslichen Salze von Naphthalin-sulfonsäuren, die an bestimmten Sulfonsäure-Gemischen unter Verwendung chemisch reiner Isomeren bestimmt worden waren, bildeten nur Bruchteile der Werte, die denselben Salzen in der technischen Sulfurierungs-Masse zukamen. Besonders reiches experimentelles Material sammelten wir in dieser Hinsicht beim Studium der technischen Naphthalin-disulfonsäure-(1.5). Wie die qualitative Analyse zeigte, stellte sie ein Gemisch folgender Säuren dar: Naphthalin-disulfonsäuren-(1.5) und -(1.6), Naphthalin-trisulfonsäuren-(1.3.5) und -(1.3.6), sowie Schwefelsäure.

An einem Gemisch chemisch reiner Präparate dieser Säuren wurde nachgewiesen, daß nach Abtrennung der Schwefelsäure in Form von Blei- oder Bariumsulfat die im Filtrat enthaltene Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) durch Zusatz von Benzidin-Hydrochlorid-Lösung quantitativ als Benzidin-Salz der Zusammensetzung C₁₀H₈(SO₃H)₂, C₁₂H₈(NH₂)₂ ausgefällt wurde. Als das