

## 211. Fritz Kröhnke und Helmut Timmler: Die Disproportionierung der schwefligen Säure durch Eisessig-Bromwasserstoff zu Schwefelsäure und Schwefel.

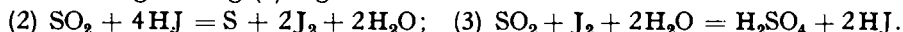
† Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin; vorgetragen in d. Sitzung am 10. Februar 1936.]

(Eingegangen am 18. April 1936.)

Es ist kürzlich hervorgehoben worden<sup>1)</sup>, daß die Bromwasserstoffsäure disproportionierend wirken kann, wenn das bei der Reduktion frei werdende Brom sekundär verbraucht wird. Ein schönes Beispiel hierfür bietet ihr Verhalten gegen schweflige Säure.

Wie früher<sup>2)</sup> festgestellt, gelingt die Enthaloxygenierung von Bromketonen durch Bromwasserstoffsäure leicht, wenn man durch Zusatz eines Acceptors das frei werdende Brom fortnimmt. Bei dem Versuch, hierfür die schweflige Säure zu verwenden, beobachteten wir Gelbfärbung des Lösungsmittels (Eisessig oder Ameisensäure), und nach mehreren Stdn. krystallisierten gelbe, monokline Nadeln, die sich als elementarer Schwefel erwiesen. Das gleiche geschah auch ohne das Bromketon, und zwar setzte der Vorgang schon bei 0° sofort ein mit einer Geschwindigkeit, die von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure abhängig war. Erwartungsgemäß ging bei diesem Versuch ein Teil der schwefligen Säure in Schwefelsäure über, von der je Atom Schwefel zwei Moleküle gebildet wurden.

Die Disproportionierung geht also nach der summarischen Gleichung (1):  $3 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}$  vor sich, ebenso wie die der wäßrigen schwefligen Säure bzw. die ihrer sauren Salze bei Temperaturen von 130—180°, über die F. Foerster<sup>3)</sup> sorgfältige und mühevollere Untersuchungen angestellt hat. Die Disproportionierung durch Bromwasserstoff-Eisessig, die bei wesentlich tieferen Temperaturen vonstatten geht, führt zum gleichen Endresultat, unterscheidet sich aber durch ihren Reaktionsverlauf, der, wie es scheint, eher mit der, ebenfalls bereits bei tiefen Temperaturen erfolgenden Einwirkung der Jodwasserstoffsäure in Parallele zu setzen ist, für die J. Volhard<sup>4)</sup> die Teilgleichungen (2) und (3) annimmt, aus denen sich wieder als Gesamtgleichung (1) ergibt:



Sicher ist namentlich die summarisch durch (2) ausgedrückte Reaktion recht verwickelt. Wir haben für unseren Fall auf eine eingehende Untersuchung verzichtet, glauben aber, daß unsere Beobachtungen dafür folgenden Reaktionsverlauf nahelegen: Das erste Einwirkungsprodukt der Bromwasserstoffsäure dürfte das Thionylbromid sein: (4)  $\text{SO}_2 + 2\text{HBr} = \text{S} + \text{O} + 2\text{HBr}$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , denn auch Thionylchlorid zerfällt in ganz gleicher Weise in Schwefel und Schwefelsäure, wenn man es mit Eisessig-Bromwasserstoff stehen läßt. Wir stellten ferner fest, daß oberhalb eines bestimmten Wassergehalts (etwa 20%) der Eisessig-Lösung jede Reaktion unterbleibt. Dies erklären wir leicht dadurch, daß sich dann kein Thionylbromid bilden kann, bzw. daß es sofort wieder in  $\text{SO}_2$  und  $\text{HBr}$  zerfällt. Als weiteres Einwirkungs-

<sup>1)</sup> F. Kröhnke, B. **69**, 921 [1936].

<sup>2)</sup> F. Kröhnke u. H. Timmler, B. **69**, 615 [1936].

<sup>3)</sup> F. Foerster, F. Lange, O. Drossbach u. W. Seidel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **128**, 245 [1923]; F. Foerster u. E. Haufe, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **177**, 17 [1929].

<sup>4)</sup> J. Volhard, A. **242**, 93 u. zw. S. 108 [1887].

produkt konnten wir Schwefelbromür,  $S_2Br_2$ , nachweisen. Den Übergang vom Thionylbromid zum Schwefelbromür könnte nach (5),  $SOBr_2 + 2HBr = SBr_4 + H_2O$ , das nicht bekannte Schwefeltetrabromid vermitteln, das sich sogleich nach (6),  $2SBr_4 = S_2Br_2 + Br_2$ , disproportionieren dürfte. Das Brom oxydiert natürlich die schweflige zu Schwefelsäure (7):  $Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2HBr$ , wodurch das nach (4) und (5) entstehende Wasser wieder gebunden wird. Hat man die Ansätze unter sorgfältigem Wasser-Ausschluß gemacht oder wasser-entziehende Mittel, wie Acetyl-bromid oder Essigsäure-anhydrid, hinzugesetzt, so ist die Einwirkung mit der Bildung von  $S_2Br_2$  und  $H_2SO_4$  nach (6) und (7) beendet. Schwefel bildet sich nur, wenn außerdem etwas Wasser zugegen ist, weil dann durch Hydrolyse des Schwefelbromürs Schwefelwasserstoff entsteht. In der Tat nimmt man dessen Geruch sogleich wahr, wenn man die wasserfreien Ansätze, aus denen sich nach Stehenlassen im Brutraum und Abkühlen das Schwefelbromür als rotbraunes Öl abscheidet, mit Wasser versetzt. Der durch die Hydrolyse im wasserhaltigen Eisessig gebildete Schwefelwasserstoff reagiert mit der überschüssigen schwefligen Säure zu Schwefel, der aber nur dann krystallisiert ausfällt, wenn die Bildung von  $H_2S$  aus dem Schwefelbromür infolge nicht zu großen Wassergehalts genügend langsam erfolgt. Nach dem Vorausgehenden ist es verständlich, daß man auch Schwefelsäure mit Eisessig-Bromwasserstoff zu Schwefel reduzieren kann, denn die erste Phase, Reduktion durch Bromwasserstoff zu  $SO_2$ , ist lange bekannt; sie führt aber zu einem Gleichgewicht (7), und die vollständige Reduktion gelingt, die nötige Bromwasserstoff-Konzentration vorausgesetzt, nur dann, wenn ein Acceptor für das Brom, zum Beispiel roter Phosphor oder Acetophenon, vorhanden ist, das nun also in Gegenwart eines Reduktionsmittels, nämlich der schwefligen Säure, bromiert wird. In der Hitze kann auch Eisessig selbst als Acceptor dienen. — Hr. Prof. H. Ohle teilte uns freundlicherweise mit, daß er bereits vor längerem die Reduzierbarkeit von gewissen Toluolsulfamiden zu Disulfiden durch Bromwasserstoff in Gegenwart aromatischer Basen beobachtet hat; er wird darüber demnächst berichten.

### Beschreibung der Versuche <sup>5)</sup>.

10 ccm Eisessig mit 16%  $SO_2$  und 10 ccm Eisessig-Bromwasserstoff (33%) blieben bei  $20^\circ$  in einer Ampulle eingeschmolzen stehen; die dunkelgelbe Lösung trübte sich nach 5 Stdn., nach 13 weiteren hatten sich 35 mg monokline Nadeln abgeschieden, nach 3 Tgn. waren es 50—55 mg, nach 5 bzw. 6 und 14 Tgn. 65 bzw. 75 und 95—100 mg vom Schmp.  $119^\circ$ , Misch-Schmp. mit monoklinem Schwefel  $119^\circ$ , Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff  $113^\circ$ . — Eisessig-Chlorwasserstoff wirkte auf  $SO_2$  auch nach Wochen nicht ein. — Wurde der obige Ansatz bei  $42^\circ$  4 Tge. stehengelassen, so schied sich beim Abkühlen aus der dunkelrotbraunen Lösung Schwefelbromür als dunkles, die Glaswände nicht benetzendes Öl ab, während bei  $20^\circ$  zwar Schwefel ausgeschieden wurde, der aber bei  $42^\circ$  wieder als  $S_2Br_2$  in Lösung ging. Waren beim Ansatz 0.5 ccm Wasser zugegen, so war bereits bei  $0^\circ$  nach 5 Min. Trübung zu beobachten;

<sup>5)</sup> Eine eingehendere Beschreibung der Versuche findet man in der Dissertat. von H. Timmler, Berlin 1936 (im Druck).

bei 42° hatten sich dann in zwei Tgn. 170 mg Schwefel abgeschieden, außerdem trat beim Eingießen in Wasser H<sub>2</sub>S-Geruch auf. Bei Gegenwart von 20% Wasser erfolgte keine erkennbare Reaktion. — Zusatz von Essigsäure-anhydrid verhinderte das Ausfallen von Schwefel, und die Lösung färbte sich bei 20° dunkelrot; nach 2 Tgn. wurde in Wasser gegossen, wobei sich S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> abschied, das langsam zu S und H<sub>2</sub>S zersetzt wurde. Bei Zusatz von Acetophenon (ohne Wasser) färbte sich die Lösung grün, und es schied sich kein Schwefel ab. Brom-acetophenon wurde nach Zusatz von Wasser und Ausäthern als Phenacyl-pyridiniumbromid (Schmp. und Misch-Schmp. 196°) nachgewiesen. Ein Versuch mit rotem Phosphor als Acceptor zeigte, daß die nach 30-stdg. Schütteln, dann Eingießen in Wasser, entstandene Menge Schwefel erheblich größer war als ohne diesen Acceptor.

Quantitative Bestimmung des Verhältnisses von S : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 10 ccm 33-proz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure, 10 ccm 16-proz. Eisessig-schweflige Säure und 0.5 ccm Wasser blieben 5 $\frac{1}{2}$  Tge. bei 20° stehen. Man verdünnte dann mit Wasser und koagulierte den kolloidalen Schwefel mit etwas Kaliumchlorid-Lösung. Der Schwefel wurde abfiltriert, mit ätherischer Bromlösung zu Schwefelsäure oxydiert<sup>6)</sup> und diese als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. In einem Teil des Filtrats vom Schwefel wurde die Schwefelsäure als Bariumsulfat, in einem anderen die unumgesetzte SO<sub>2</sub>-Menge durch Titration mit n/10-Jod bestimmt. Es ergab sich, daß sich 0.65 g SO<sub>2</sub> umgesetzt hatten; davon ließen sich 90% der nach Gleichung (1) berechneten Menge als Schwefel und 101% als Schwefelsäure ermitteln.

Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Schwefelsäure: 5 ccm konz. Schwefelsäure (Monohydrat) wurden unter Eiskühlung zu 10 ccm 33-proz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure gegeben. Es trat Dunkelrotfärbung der Flüssigkeit unter Entwicklung von Brom ein. Nach einigen Min. begann reichliche Ausscheidung von orangeroten, quadratischen Tafeln einer Additionsverbindung von Brom, Essigsäure und Bromwasserstoff, die an der Luft bald in die Komponenten zerfiel. Die Verbindung ist jedenfalls identisch mit derjenigen, die Steiner<sup>7)</sup> aus Eisessig, Bromwasserstoff und Brom erhalten hat. — Wurden bei dem Versuch nur 0.5 ccm Schwefelsäure genommen, so schied sich bei Zimmertemperatur kein Schwefel aus, wohl aber in geringem Maße nach mehrstdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und Eingießen in Wasser neben wenig H<sub>2</sub>S. — Wurde diesem Ansatz 1 g Acetophenon zugesetzt, so wurden nach 5 Stdn. bei 42° 50 mg monokliner Schwefel erhalten. Dem mit Wasser versetzten Filtrat entzog Äther Brom-acetophenon, das als Phenacyl-pyridiniumbromid (Misch-Schmp.) identifiziert wurde. — Wurde dem gleichen Ansatz (ohne Acetophenon) 0.1 g Schwefel zugesetzt, so ging dieser bei 42° als Schwefelbromür teilweise in Lösung.

<sup>6)</sup> nach K. K. Järvinen, Ztschr. analyt. Chem. **63**, 377 [1923]; **72**, 98 [1927].

<sup>7)</sup> Steiner, B. **7**, 184 [1874]; Hell, B. **11**, 244 [1878]; Ward, C. **1922** III, 610.