

pyridin abzuscheiden. Man läßt noch etwa 12 Stdn. stehen, saugt das Dijod-pyridin ab und wäscht es zuerst mit Methanol, dann mit Wasser nach. Das erhaltene Produkt (1.25 g) zeigt meist auch ohne Umkrystallisieren (aus Alkohol) schon den richtigen Schmelzpunkt (171.5°). Auch das Gemisch mit dem durch Jodieren von Pyridin hergestellten 3.5-Dijod-pyridin hat den Schmp. 171.5°.

$C_5H_3NJ_2$ . Ber. N 4.23, J 76.72. Gef. N 4.17, J 76.70.

Beim Versetzen des Filtrats mit reichlich Wasser wird 1.1 g eines braunschwarzen Perjodids erhalten, das nach Behandeln mit Thiosulfat-Lösung und Umlösen aus Alkohol noch 0.1 g Dijod-pyridin liefert. Aus den verbleibenden Filtraten kann durch Eindampfen mit Salzsäure, Behandeln mit Natronlauge und Ausziehen mit Äther 3-Jod-pyridin gewonnen werden. Gesamtausbeute an 3.5-Dijod-pyridin 1.35 g (20.5% d. Th., bezog. auf das angewandte Dinatriumsalz, bzw. 41% d. Th., bezog. auf das angewandte Jod).

3.5-Dijod-pyridin-hydrochlorid: 3.5-Dijod-pyridin wird in kochender konz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorid in fächerartig zusammengewachsenen Prismen. Schmp. 195—196° (unt. HCl-Abspaltung). In Wasser schwer löslich.

$C_5H_3NJ_2 \cdot HCl$ . Ber. Cl 9.65. Gef. Cl 9.34.

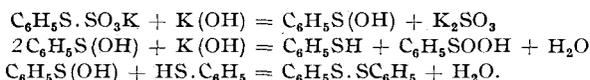
## 97. Alfred Dornow: Über die Einwirkung von Alkali auf Arylthiosulfate.

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

(Eingegangen am 20. Februar 1939.)

Eine elegante Methode zur Darstellung von Arylthiosulfaten der Formel  $RS \cdot SO_3H$  besteht, wie P. Baumgarten<sup>1)</sup> gezeigt hat, in der Sulfonierung der Sulphydrylgruppen mittels *N*-Pyridinium-sulfonsäure. So hat er Thio-phenol quantitativ in das gut krystallisierende Pyridiniumsalz der Phenylthioschwefelsäure,  $C_6H_5S \cdot SO_3[C_5H_5NH]$ , übergeführt. Von dieser Verbindung ausgehend, sind andere Salze leicht zugänglich.

Wird das Kaliumsalz mit Kalilauge behandelt, so scheidet sich alsbald Diphenyldisulfid ab, während die Lösung das Kaliumsalz der Sulfinsäure und der Schwefligen Säure enthält, und zwar in Mengen, die folgenden Gleichungen entsprechen:



Danach ist als Zwischenprodukt  $C_6H_5S(OH)$ , die Benzolsulfensäure anzunehmen.

Es wurde nun versucht, den angenommenen Reaktionsverlauf durch Darstellung der freien Sulfensäure in geeigneten Fällen sicherzustellen. Zunächst wurde untersucht, ob aus der  $\beta$ -Naphthyl-thioschwefelsäure mit Lauge Naphthalinsulfensäure als Zwischenprodukt zu erhalten ist. Aber auch hier sind mit Kalilauge aus dem angewandten Pyridiniumsalz nur das Disulfid

<sup>1)</sup> B. 63, 1330 [1930].

und die Sulfinsäure zu isolieren. Mit Diäthylamin konnte aus dem gleichen Salz nicht das möglicherweise entstehende Diäthylamid der Sulfensäure, sondern lediglich das Diäthylammoniumsalz der Naphthyl-thioschwefelsäure isoliert werden. Entsprechend verlief die Einwirkung von Anilin auf das Pyridiniumsalz. Doch ließ sich Sulfensäure bei der Spaltung von Arylthiosulfaten in einem anderen Falle nachweisen:

K. Fries<sup>2)</sup> hatte erstmalig eine freie Sulfensäure, nämlich die  $\alpha$ -Anthrachinon-sulfensäure, aus  $\alpha$ -Anthrachinonyl-schwefelchlorid über den Methyläther gewonnen. Diese Sulfensäure müßte gleichfalls bei der alkalischen Spaltung von  $\alpha$ -Anthrachinonyl-thiosulfaten zu erhalten sein, was auch tatsächlich der Fall ist. Das zur Untersuchung benötigte Kaliumsalz der Anthrachinonyl-thioschwefelsäure wurde aus ihrem Pyridiniumsalz dargestellt, das seinerseits durch Erhitzen eines Gemisches von  $\alpha$ -Anthrachinonyl-mercaptan mit *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewonnen wurde. Das Kaliumsalz, wie übrigens auch das Pyridiniumsalz selbst, gab mit Kalilauge eine tiefgrüne Lösung. Sie enthielt das Kaliumsalz der Sulfensäure, die im freien Zustande aus der grünen alkalischen Lösung nach Fries mit Essigsäure abgeschieden werden konnte. Die freie Säure zeigte die bekannten Eigenschaften und gab mit Diäthylsulfat den schon beschriebenen Äthylester. Den Grund, warum gerade in diesem Falle die Sulfensäure zu erhalten ist, muß man in der großen Beständigkeit dieser Sulfensäure gegen wäßrige Alkalilauge sehen.

Somit war der Reaktionsverlauf dieser alkalischen Spaltung von Arylthiosulfaten bewiesen und eine neue Möglichkeit zur Darstellung von Sulfensäuren aufgezeigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### $\beta$ -Naphthyl-thioschwefelsäure.

Pyridiniumsalz: Dieses wurde nach P. Baumgarten<sup>3)</sup> dargestellt. Schmp. 162<sup>o</sup> 4).

$C_{10}H_7O_3NS_2$  (319.22). Ber. N 4.39, S 20.09. Gef. N 4.50, S 19.77.

Alkalische Spaltung: 0.5 g Pyridiniumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 33-proz. Kalilauge über Nacht stehen gelassen. Hierbei schied sich ein weißer krystallinischer Niederschlag aus (0.25 g), der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Disulfids (139<sup>o</sup>) zeigte. Das alkalische Filtrat vom Disulfid wurde mit Äther extrahiert, um Pyridin und Spuren Disulfid zu entfernen, dann mit Salzsäure angesäuert und abermals mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man etwa 0.1 g  $\beta$ -Naphthyl-sulfinsäure vom Schmp. 105—106<sup>o</sup>.

Kaliumsalz: Eine gesättigte alkoholische Lösung des Pyridiniumsalzes mit der berechneten Menge Kaliumäthylat in wenig Alkohol gab das Kaliumsalz in Form farbloser Blättchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 260—265<sup>o</sup> (Zers.).

$C_{10}H_7O_3S_2K$  (278.27). Ber. S 23.05, K 14.05. Gef. S 22.81, K 13.73.

<sup>2)</sup> B. 45, 2970 [1912].

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 530 733, Kl. 12 o (C. 1931 II, 3395.).

<sup>4)</sup> Der Schmelzpunkt stimmt überein mit dem einer Substanz, die mir Hr. Baumgarten freundlicherweise überlassen hat.

Diäthylaminsalz: Aus 0.5 g Pyridiniumsalz und 0.5 g Diäthylamin. Ausbeute quantitativ. Zur Reinigung wurde in 5 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 10 ccm Äther versetzt. Farblose Nadeln vom Schmp. 117—118°.

$C_{14}H_{19}O_3NS_2$  (313.27). Ber. N 4.47, S 20.47. Gef. N 4.53, S 20.32.

Anilinsalz: Man erwärmte die Mischung von 0.5 g Pyridiniumsalz mit Anilin, löste in 5 ccm Alkohol und fällte mit 10 ccm Äther das Anilinsalz quantitativ in Form farbloser Nadeln aus. Schmp. 182—183°.

$C_{16}H_{15}O_3NS_2$  (333.24). Ber. N 4.20, S 19.24. Gef. N 4.08, S 18.90.

#### $\alpha$ -Anthrachinonyl-thioschwefelsäure.

Pyridiniumsalz:  $\alpha$ -Anthrachinonyl-mercaptan (1 Mol.) wurde mit Pyridiniumsulfonsäure (1 Mol.) innig vermischt und im Paraffinbade auf 180—190° erhitzt. Die zusammengesinterte Masse wurde mit heißem Wasser extrahiert und die wäßrige Lösung mit Alkohol versetzt. Das Pyridiniumsalz fiel in 80-proz. Ausbeute aus. Der in Wasser unlösliche Rückstand bestand im wesentlichen aus durch Oxydation entstandenem Disulfid. Das Pyridiniumsalz ließ sich aus 75-proz. Alkohol umkrystallisieren und wurde dabei in gelben, glänzenden Nadeln erhalten, die auch bei 300° noch nicht geschmolzen waren.

$C_{19}H_{18}O_5NS_2$  (399.22). Ber. C 57.11, H 3.28, N 3.51, S 16.06.

Gef. „ 57.26, „ 3.49, „ 3.42, „ 15.67.

Kaliumsalz: 0.4 g Pyridiniumsalz wurden in 70 ccm Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Kaliummethylat versetzt, wobei das Kaliumsalz in gelben Blättchen ausfiel. Es wurde zur Analyse mehrmals aus 75-proz. Methylalkohol umkrystallisiert. Auch mit Wasser war es ohne wesentliche Zersetzung zu reinigen, indem die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt wurde. Schmp. über 300°.

$C_{14}H_7O_5S_2K$  (358.28). Ber. C 46.89, H 1.97, S 17.90, K 10.91.

Gef. „ 47.39, „ 2.27, „ 17.51, „ 10.80.

Alkalische Spaltung: 1 g Kaliumsalz der  $\alpha$ -Anthrachinonylthioschwefelsäure wurde in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 4 ccm 33-proz. Kalilauge auf dem Wasserbade 5 Min. erhitzt, wobei sie eine tiefgrüne Farbe annahm. Mit Essigsäure fiel die rote Sulfensäure, die nach Absaugen zur Reinigung in Aceton aufgenommen und durch allmähliche Zugabe von Wasser wieder ausgefällt wurde. Ausb. 0.25 g.

$C_{14}H_9O_3S$  (256.12). Ber. C 65.60. Gef. C 65.50<sup>5)</sup>, 65.81.

Die Verbindung lieferte mit Diäthylsulfat den Äthylester vom Schmp. 147°.

In gleicher Weise wie aus dem Kaliumsalz erhielt man aus dem Pyridiniumsalz die Sulfensäure.

<sup>5)</sup> Die Säure wurde zur C-Bestimmung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure verbrannt.