

Das gelbrote *p*-Nitro-phenylhydrazon, das sofort ausfällt, schmilzt bei 140° bis 142° unter Zers. (sintert ab 132°). Das gleiche Derivat des Methylcrotonaldehyds ist violettrot und schmilzt bei 161—162°.

$C_{11}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.97.

Die Aldehyd-Reaktionen mit Fuchsin-schwefliger Säure, nach Tollens und nach Angeli und Rimini, sind positiv. Einige Farbreaktionen des Methylcrotonaldehyds werden auch von Methylaldol gegeben: Eine Lösung in Eisessig färbt sich beim Zusatz von konz. Schwefelsäure zunächst weingelb, dann braun und schließlich moosgrün. Mit Acetanhydrid und Schwefelsäure tritt sofort die moosgrüne Färbung auf. Antimontrichlorid in Eisessig gibt erst in der Wärme eine rotbraune, nicht charakteristische Färbung.

Bei der Einwirkung wäbr. Lauge entsteht zunächst etwas Methylcrotonaldehyd, in der Hauptmenge aber Aceton, das sich nach Neutralisation abdestillieren und nachweisen läßt, und Acetaldehyd-Harz.

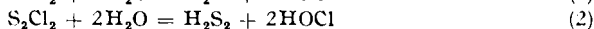
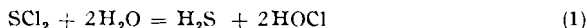
Wasserabspaltung: Bei schneller Destillation von 2—3 g geht Methylaldol auch bei Atmosphärendruck nahezu unzersetzt über (Sdp. 158—162°). Es bildet sich nur so wenig Methylcrotonaldehyd, daß die Hauptmenge des Destillats nach einigen Stdn. wieder erstarrt. Auch bei sehr langsamer Destillation in einem Kolben mit hochangesetztem Abflußrohr ist die Wasserabspaltung nicht vollständig.

Durch sauer wirkende Zusätze wird sie, wie bei anderen analogen Stoffen, erheblich beschleunigt. Mit Kaliumbisulfat ($1/50$ — $1/100$ des Aldolgewichts) wird schon von 130° (Badtemp.) an Wasser gebildet; doch nicht ganz die Hälfte destilliert als ungesättigter Aldehyd über, der Rest bildet ein dunkelbraunes, festes Harz. Auch nach Zugabe von wenig Jod⁶⁾ ist die Dehydratation wenig befriedigend, da ein großer Teil ebenfalls verharzt. Mit Weinsäure-Zusätzen ($1/10$ — $1/20$ des Aldols) läßt sich die Methylcrotonaldehyd-Bildung zu 60—65% erzielen (nach dem Trocknen mit Calciumchlorid: Sdp. 130—132°); der Rest verharzt. Aluminiumphosphat⁷⁾ wirkt langsamer, läßt aber noch weniger verharzen (Badtemp. 160—170°).

113. Hellmuth Stamm und Margot Goehring: Zur Hydrolyse der Schwefelhalogenide.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Halle.]
(Eingegangen am 27. Mai 1943.)

In einer soeben erschienenen Mitteilung von H. Böhme und E. Schneider¹⁾ mit dem Titel „Struktur und Hydrolyse der Schwefelchloride“ wird der Versuch gemacht, eine neue Theorie der Hydrolyse von Schwefeldichlorid, von Dischwefeldichlorid und von Organoschwefelchloriden zu begründen. Böhme und Schneider fassen nämlich SCl_2 als Dichlorsulfid und S_2Cl_2 als Dichlordisulfid auf; Schwefel soll der negative, Chlor der positive Bestandteil dieser Verbindungen sein. Bei der Hydrolyse der beiden Verbindungen sollen infolgedessen „in erster Phase Schwefelwasserstoff bzw. Hydrodisulfid und Unterchlorige Säure entstehen“:



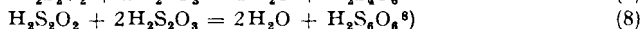
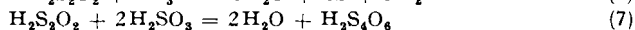
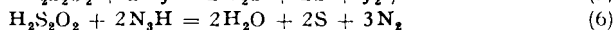
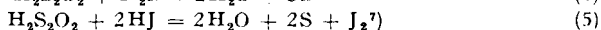
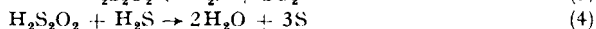
⁶⁾ Hibbert, Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 352 [1914].

⁷⁾ L. P. Kyriakides, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1758 [1915].

¹⁾ B. **76**, 483 [1943].

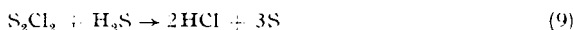
Diese Auffassung steht im Gegensatz zu der von anderen Autoren²⁾, die im S_2Cl_2 das Säurechlorid der Thioschwefligen Säure, $S_2(OH)_2$, und analog im SCl_2 das Chlorid der Sulfoxylsäure sehen und die Hydrolyse dementsprechend formulieren. Böhme und Schneider äußern die Ansicht, daß diese zweite Auffassung „kein widerspruchsfreies Bild von der Hydrolyse der Schwefelchloride“ liefere.

Nun hat bereits E. Noack³⁾ darauf hingewiesen, daß die Reaktion zwischen S_2Cl_2 und H_2O „nach Verlauf und Endzustand weitgehend mit der Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung übereinstimmt“, und daß man daher mit großer Wahrscheinlichkeit bei beiden Reaktionen den gleichen Zwischenstoff $H_2S_2O_2$ (Thioschweflige Säure) annehmen kann. Die Reaktionen der Thioschwefligen Säure lassen sich, wie H. Stamm und H. Wintzer⁴⁾ zuerst gezeigt haben, studieren, wenn man die leicht zugänglichen Alkylthiosulfite⁵⁾ durch Wasser verseift. Wir konnten beweisen⁶⁾, daß Thioschweflige Säure in wäßriger Lösung zu den folgenden Umsetzungen befähigt ist:



Wenn nun Dischwefeldichlorid das echte Säurechlorid der Thioschwefligen Säure ist, dann müssen sich mit S_2Cl_2 die gleichen Umsetzungen ausführen lassen wie mit den Alkylthiosulfiten bzw. mit der daraus durch Hydrolyse freigemachten Thioschwefligen Säure. Tatsächlich zeigen S_2Cl_2 und $S_2(OCH_3)_2$ in ihren Reaktionen eine überraschend große Ähnlichkeit.

Schon E. Noack³⁾ hat gefunden, daß S_2Cl_2 mit Schwefelwasserstoff fast quantitativ nach



reagiert (vergl. Gl. (4)). Mit Jodwasserstoff gibt S_2Cl_2 eine Umsetzung zu elementarem Jod, die sich wie die analoge Reaktion der Thiosulfite (vergl. Gl. (5)) quantitativ gestalten läßt⁷⁾. Setzt man Dischwefeldichlorid mit Schwefeliger Säure bzw. mit Sulfit in wäßriger Lösung bei verschiedenen H^+ -Konzen-

²⁾ H. Lecher u. A. Goebel, B. **55**, 1486 [1922]; E. Noack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **146**, 239 [1925]; A. Meuwesen, B. **68**, 121 [1935]; H. Stamm u. H. Wintzer, B. **71**, 2212 [1938]; Basrur Sanjiva Rao, Proceed. Indian Acad. Sci., Sect. A, **10**, 423, 491 [1939]; G. Holst, Bull. Soc. chim. France [5] **7**, 276 [1940]; M. Goehring u. H. Stamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 56 [1942]; H. Stamm, Chem.-Ztg. **66**, 560 [1942]. Diese Literatur haben die HHrn. Böhme u. Schneider bei der Abfassung ihrer Arbeit nur z. Tl. berücksichtigt.

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **146**, 239 [1925]. ⁴⁾ B. **71**, 2212 [1938].

⁵⁾ F. Lengfeld, B. **28**, 449 [1895]; A. Meuwesen, B. **68**, 121 [1935]; H. Stamm, B. **68**, 673 [1935].

⁶⁾ H. Stamm u. M. Goehring, Naturwiss. **27**, 317 [1939]; Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **242**, 413 [1939].

⁷⁾ Diese Umsetzung erlaubt die quantitative Bestimmung der Alkylthiosulfite (vergl. H. Stamm u. H. Wintzer, Fußn. 4).

⁸⁾ Vergl. a. H. Stamm, W. W. Magers u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **244**, 184 [1940].

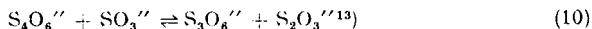
⁹⁾ Vergl. beispielsweise H. P. Kaufmann, J. Baltes u. P. Mardner, Fette u. Seifen **44**, 338 [1937] sowie H. Stamm u. H. Wintzer, Fußn. 4.

trationen um, so erhält man qualitativ und quantitativ eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die wir bei der entsprechenden Reaktion des Dimethylthiosulfits bekommen hatten; das gleiche gilt für die Umsetzung zwischen S_2Cl_2 und Thioschwefelsäure¹⁰).

Ebenso wie die Alkylthiosulfite, das Dischwefeldichlorid und andere Dischwefeldihalogenide¹¹) reagieren z. B. die *N,N'*-Tetraalkyl-dithioamine (Säureamide der Thioschwefligen Säure), $S_2(NR_2)_2$, mit Jodwasserstoff und mit Schwefliger Säure¹²).

Die Tatsache, daß sich alle diese Stoffe in gleicher Weise umsetzen, läßt sich zwanglos nur so erklären, daß bei der Verseifung in allen Fällen zunächst der gleiche sehr reaktionsfähige Zwischenstoff, nämlich die Thioschweflige Säure, entsteht. Wollte man dagegen mit H. Böhme und E. Schneider annehmen, daß die Hydrolyse des S_2Cl_2 nach Gl. (2) verlief, so bliebe es unverständlich, warum Alkylthiosulfite, Alkyldithioamine und Dischwefeldihalogenide so gleichartig reagieren.

Auch die folgende Überlegung spricht gegen die Theorie von Böhme und Schneider. Die Umsetzung von $H_2S_2O_2$ (aus Dimethylthiosulfit oder aus S_2Cl_2) mit Schwefliger Säure nach Gl. (7) läßt sich so durchführen, daß Tetrathionsäure fast quantitativ entsteht; bei Gegenwart eines hinreichend großen Überschusses von Bisulfit aber erleidet das Tetrathionat einen „Abbau“ zu äquivalenten Mengen von Thiosulfat und Trithionat:



Thiosulfat und Trithionat sind dann die einzigen Reaktionsendprodukte; insbesondere tritt kein elementarer Schwefel auf. Enthielte das reagierende System aber im Sinne der Annahme von Böhme und Schneider Unterchlorige Säure, so sollte mit steigendem Bisulfitzusatz nicht Trithionat und Thiosulfat, sondern mehr und mehr Sulfat auftreten; außerdem wäre in saurer Lösung die Bildung von elementarem Schwefel aus H_2S_2 zu erwarten.

Ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Dischwefeldichlorid haben wir auch bei den Reaktionen des Schwefeldichlorids (SCl_2) gefunden. Es hat sich gezeigt¹⁴), daß SCl_2 wie ein Säurechlorid der Sulfoxylsäure reagiert und daß seine Umsetzungen analog sind zu denen von *N,N'*-Tetraalkyl-thioaminen (Säureamiden der Sulfoxylsäure), $S(NR_2)_2$, und zu denen von Äthylsulfoxylat. Alle diese Substanzen oxydieren Jodwasserstoffsäure zu elementarem Jod; sie reagieren mit Schwefliger Säure zu Trithionsäure¹⁵) und mit Thioschwefelsäure unter Bildung von Pentathionsäure. Auch hier lassen sich die Versuchsergebnisse zwanglos dadurch deuten, daß man in allen Fällen bei der Hydrolyse den gleichen Zwischenstoff erhält, nämlich $S(OH)_2$ ¹⁶).

¹⁰) M. Goehring u. H. Stamm, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 56 [1942]! vergl. a. H. Stamm, M. Goehring u. U. Feldmann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **250**, 226 [1942].

¹¹) Siehe M. Goehring, nachfolgende Mitteilung (S. 742).

¹²) H. Lecher u. Th. Weigel, Dtsch. Reichs-Pat. 520 857 (C. 1931 II, 1643) (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

¹³) Vergl. H. Stamm, O. Seipold u. M. Goehring, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **247**, 277 [1941].

¹⁴) M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 10, S. 64.

¹⁵) Vergl. a. H. Stamm, M. Goehring u. U. Feldmann, Fußn. 10 sowie H. Lecher, Th. Weigel u. H. Wittner, Dtsch. Reichs-Pat. 517 995 (C. 1931 II, 1642) (I. G. Farbenindustrie A.-G.).

¹⁶) Über Oxydations- und Reduktionswirkung von echten und unechten Derivaten der Sulfoxylsäure wird demnächst in anderem Zusammenhang ausführlich berichtet werden.

Bei der Hydrolyse von SCl_2 entsteht als hauptsächliches Reaktionsprodukt in alkalischer Lösung Thiosulfat und in saurer Lösung Pentathionat¹⁷⁾; daneben erhält man stets eine verhältnismäßig kleine Menge Elementarschwefel und Sulfat. Nach Böhme und Schneider soll nun die Hydrolyse des Schwefeldichlorids unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Unterchloriger Säure nach (1) vor sich gehen, und aus diesen Reaktionsprodukten sollen dann die Endstoffe der Schwefeldichloridhydrolyse entstehen. Insbesondere erscheint den beiden Autoren so auch die Bildung von Polythionsäuren gut verständlich. Versuche darüber, ob bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Unterchloriger Säure tatsächlich Polythionsäure oder auch nur Thioschwefelsäure gebildet wird, teilen Böhme und Schneider aber nicht mit. Wir haben daher eine kurze Untersuchung darüber angestellt und zwar in folgender Weise:

Reine wäßrige Lösungen von Schwefelwasserstoff und von Unterchloriger Säure, deren Gehalt jodometrisch bestimmt war, wurden in gemessener Menge zusammengebracht; dabei gaben wir meist die Unterchlorige Säure zum Schwefelwasserstoffwasser, gelegentlich verfahren wir aber auch umgekehrt. Die jeweils vorgelegte Lösung war angesäuert¹⁸⁾. Nach einer Reaktionszeit von 10—15 Min. nahmen wir den Schwefelwasserstoffüberschuß mit Jodlösung weg; etwa bei der Reaktion entstandenes Thiosulfat mußte hierbei in Tetrathionat übergehen. Dieses oder bereits bei der Hauptreaktion gebildetes Polythionat müßte sich dann mit den bekannten¹⁹⁾ Abbaureaktionen (Cyanidabbau, Sulfidabbau) erfassen lassen.

Tafel 1.

H_2S	Angew. Millimole		Vorgelegt war	Verbr. ccm $n_{10}\text{-J}_2$ nach d.	
	HOCl			Cyanidabbau	Sulfidabbau
0.828	1.007	1.5 HCl	H_2S	0.00	
0.828	1.007	1.5 H_2SO_4	H_2S	0.00	
0.828	1.007	1.5 HCl	HOCl	0.00	
0.985	2.050	1.5 HCl	H_2S	0.00	0.00
0.985	2.050	1.5 HCl	H_2S	0.00	0.00
0.985	2.050	1.5 H_2SO_4	H_2S	0.00	
0.985	2.050	1.5 HCl	HOCl	0.00	

Tafel 1 zeigt, daß bei der Umsetzung zwischen HOCl und H_2S niemals auch nur eine Spur von Thiosulfat oder von Polythionat entstanden sein kann, und zwar gerade auch dann nicht, wenn auf 1 Mol. H_2S etwa 2 Mol. HOCl angewandt wurden; dies Molverhältnis entspricht der Annahme von Böhme und Schneider zur SCl_2 -Hydrolyse. Die Auffassung von Böhme und Schneider bietet also keine Grundlage für eine Erklärung, auf welchem Wege die Hauptreaktionsprodukte der SCl_2 -Hydrolyse entstehen könnten. Auch in anderer Hinsicht unterscheiden sich die Versuche unserer Tafel 1 wesentlich von den Ergebnissen einer Schwefeldichloridhydrolyse: Während nämlich unter den Endprodukten der letzteren kein Schwefelwasserstoff auftritt, enthielten die Versuchslösungen der Tafel 1 nach beendeter Reaktion stets noch unverbrauchten Schwefelwasserstoff. Das rührt daher, daß

¹⁷⁾ M. Goehring u. H. Stamm, Fußn. 10, S. 65.

¹⁸⁾ Das Gesamtvolumen der Reaktionslösung betrug dann etwa 50—75 ccm.

¹⁹⁾ A. Kurtenacker, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels (Die chemische Analyse, Bd. 38), Stuttgart 1938.

Schwefelwasserstoff durch HOCl sowohl zu elementarem Schwefel als auch zu Schwefelsäure oxydiert werden kann. Die in der Tafel 2 zusammen-

Tafel 2.

Angew. Millimole			Jodometr. aus- titriert mit n_{10} - Thio- sulfat		Auf 1 Millimol H_2S sind verbr. Millimole HOCl
H_2S	HOCl	$H_2S:HOCl$	Jod	—	
1.175	0.700	1 : 0.6	13.75	—	1.4
0.588	0.700	1 : 1.2	5.65	—	2.3
0.828	1.007	1 : 1.2	8.20	—	2.4
0.828	1.007	1 : 1.2	8.10	—	2.4
0.588	1.050	1 : 1.8	5.28	—	3.2
0.985	2.050	1 : 2.1	6.20	—	3.0
0.985	2.050	1 : 2.1	6.25	—	3.1
0.294	0.700	1 : 2.4	1.20	—	3.0
0.170	0.700	1 : 4.1	—	0.52	4.0

gestellten Versuche zeigen, daß H_2S von HOCl selbst dann nicht ausschließ-
lich zu Schwefel oxydiert wird, wenn das Molverhältnis 1:1 beträgt oder
der Schwefelwasserstoff sogar im Überschuß angewandt wird. Da nun bei
den Versuchen der Tafel 2 Schwefel und Schwefelsäure die einzigen Oxy-
dationsprodukte des Schwefelwasserstoffs sind (nur beim letzten Versuch der
Tafel 2 war kein elementarer Schwefel ausgefallen), müssen die jeweils ent-
standenen Schwefelsäuremengen, wie man leicht ausrechnen kann, wesentlich
größer sein als unter analogen Versuchsbedingungen bei der SCl_2 -Hydrolyse.

Daß bei der Hydrolyse von SCl_2 und auch von S_2Cl_2 überhaupt Schwefel-
säure in kleinen Mengen entsteht, ist leicht verständlich. Bekanntlich be-
findet sich ja SCl_2 bereits bei Zimmertemperatur im Gleichgewicht mit S_2Cl_2
und Chlor:



Daß Chlor die verschiedensten Schwefelverbindungen zu Sulfat oxydiert,
ist aber bekannt. Für S_2Cl_2 hat schon E. Noack²⁰⁾ vermutet, daß es „nicht
nur als Dampf teilweise dissoziiert ist, sondern auch bei gewöhnlicher Tem-
peratur im Gleichgewicht steht mit einer geringen Menge einer oxydierend
wirkenden chlorreicheren Schwefelverbindung und einer chlorärmeren bzw.
mit Chlor und Schwefel selbst“. Die Richtigkeit dieser Vermutung hat Noack
selbst dadurch bewiesen, daß es ihm gelang, S_2Cl_2 durch Zusatz von reinem
Schwefel zu stabilisieren; er fand, daß schwefelhaltiges S_2Cl_2 bei der Hydro-
lyse erwartungsgemäß weniger Schwefelsäure lieferte als reines Dischwefel-
dichlorid. Also auch für eine Erklärung der Schwefelsäure liefernden Neben-
reaktionen, die sich bei der Hydrolyse der Schwefelchloride abspielen, ist
die Annahme von Böhme und Schneider zum mindesten nicht notwendig.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Vorgänge, die bei den Schwefel-
chloriden noch Nebenreaktionen darstellen, und die letzten Endes auf der
Neigung dieser Verbindungen zum Zerfall in die Elemente beruhen, bei solchen
Schwefelhalogeniden, die anionisch edleres Halogen oder Pseudohalogen ent-
halten, natürlich stärker in den Vordergrund treten²¹⁾.

²⁰⁾ Fußn. 3, S. 247.

²¹⁾ Vergl. Fußn. 11.

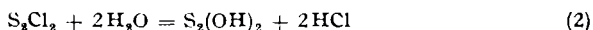
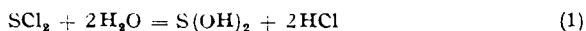
Zur Frage des chemischen Verhaltens von organischen Schwefelhalogenverbindungen vom Typus des Phenylschwefelchlorids, die Böhme und Schneider am Schluß ihrer Mitteilung anschneiden, sei folgendes bemerkt. Die Reaktion zwischen Phenylschwefelchlorid und Jodwasserstoff, die zur Bildung von Jod und Diphenyldisulfid führt, wird von Böhme und Schneider als ein Hinweis darauf angesehen, daß bei der Hydrolyse von Organoschwefelchloriden Mercaptan und Unterchlorige Säure entstehen sollen. Diese Annahme ist aber durchaus nicht notwendig. Schon Th. Zincke²²⁾ hat in den Arylschwefelchloriden Halogenide von Säuren der Zusammensetzung Ar-S-OH gesehen, d. h. von Sulfensäuren. Danach müssen Organoschwefelchloride bei der Hydrolyse freie Sulfensäure und Chlorwasserstoff liefern. Daß Sulfensäuren Oxydationsmittel sind und z. B. Jodwasserstoff zu Jod oxydieren können, ist bereits seit Jahrzehnten bekannt. Schon K. Fries und G. Schürmann²³⁾ reduzierten α -Anthrachinonsulfensäure mit Jodwasserstoffsäure zu Di-[α -anthrachinonyl]-disulfid. Neuerdings haben darüber hinaus H. Rheinboldt und E. Motzkus²⁴⁾ gezeigt, daß Alkylschwefel(II)-jodide mit Wasser bei Zimmertemperatur Jod und Disulfid liefern. Auch andere Oxydationsleistungen von Sulfensäuren sind bekannt²⁵⁾. Die Organoschwefelhalogenide zeigen also in ihrem Verhalten eine weitgehende Analogie zu den gewöhnlichen Schwefelhalogeniden; ihre wesentlichen Reaktionen sind in jedem Falle zu verstehen, wenn man die Reaktionen der Schwefelsauerstoffsäuren kennt, von denen sie sich ableiten.

114. Margot Goehring: Zur Kenntnis der Halogenide und Pseudohalogenide des Schwefels.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. Juni 1943.)

In einer vorangehenden Mitteilung von H. Stamm und M. Goehring¹⁾ ist erneut gezeigt worden, daß Schwefeldichlorid, SCl_2 , und Dischwefeldichlorid, S_2Cl_2 , als Säurechloride von Schwefelsauerstoffsäuren reagieren, und zwar leitet sich das Schwefeldichlorid von der sogenannten Sulfoxylsäure, $\text{S}(\text{OH})_2$, und das Dischwefeldichlorid von der Thioschwefligen Säure, $\text{S}_2(\text{OH})_2$, ab²⁾. Soweit SCl_2 und S_2Cl_2 unter Hydrolyse reagieren, kann mit großer Sicherheit behauptet werden, daß die genannten Schwefelsauerstoffsäuren als Reaktionszwischenstoffe auftreten und den weiteren Weg der Umsetzung bestimmen:



²²⁾ A. 891, 55 [1912].

²³⁾ B. 47, 1203 [1914].

²⁴⁾ B. 72, 675 [1939].

²⁵⁾ Vergl. beispielsweise A. Schöberl, A. 507, 111 [1933].

¹⁾ B. 76, 737 [1943].

²⁾ Wir bezeichnen die Säure mit der Struktur $\text{S} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$ als Sulfoxylsäure, die isomere

Form, $\text{H}-\text{S} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$, als Sulfinsäure.