

198. Horst Böhme und Erich Schneider: Zur Hydrolyse der Schwefelchloride.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1943.)

Wir haben uns in einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ mit der Hydrolyse des Schwefeldichlorids und Dischwefeldichlorids befaßt und haben versucht, die Bildung der hierbei aufgefundenen Reaktionsprodukte durch die Annahme zu erklären, daß hierbei in erster Phase Schwefelwasserstoff bzw. Hydrodisulfid und Unterchlorige Säure entstehen. H. Stamm und M. Goehring²⁾ widersprachen dieser Auffassung und vertraten die Ansicht, daß die Hydrolyse der Schwefelchloride besser in der bisher gebräuchlichen Weise zu erklären ist, wonach in erster Phase aus Dischwefeldichlorid die Bildung von Thioschwefliger Säure und aus Schwefeldichlorid die von Sulfoxylsäure angenommen wird. Als eindeutigen Gegenbeweis gegen unsere Auffassung stellen H. Stamm und M. Goehring²⁾ die Reaktionsprodukte gegenüber, die bei der Umsetzung wäßriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und Unterchloriger Säure einerseits und der Hydrolyse von Schwefeldichlorid andererseits gefunden wurden, und ziehen, da diese nicht identisch sind, den Schluß, daß unsere Auffassung nicht richtig sein kann. Diese Beweisführung ist aber u. E. nicht schlüssig, da bei beiden Umsetzungen wesentlich kompliziertere Verhältnisse vorliegen, als es zunächst den Anschein hat.

Bei der Schwefeldichlorid-Hydrolyse entstehen im Lichte unserer Auffassung jeweils in unmittelbarer räumlicher Nähe ein Molekül Schwefelwasserstoff und zwei Moleküle Unterchloriger Säure, die sofort miteinander in Reaktion treten werden, so daß in zweiter Phase Produkte der gleichen Oxydationsstufe wie Sulfoxylsäure auftreten können. Wie die Reaktion weiter verläuft, kann man nur vermuten; wir haben infolgedessen keine näheren Vorstellungen entwickelt und nur die Ansicht vertreten, daß die Entstehung der bisher nachgewiesenen Reaktionsprodukte verständlich ist. Beim Zusammengeben wäßriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und Unterchloriger Säure liegen hingegen nie so definierte Verhältnisse vor, da stets mit beträchtlichen Konzentrationsschwankungen schon beim Zusammengeben selbst zu rechnen ist; die Oxydation kann infolgedessen über die Stufe des Schwefels und der Sulfoxylsäure hinaus bis zur Schwefelsäure weitergehen. Es wird somit auf Grund experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich sein, die bei der Schwefeldichlorid-Hydrolyse vorliegenden, genau definierten Bedingungen bei der Umsetzung wäßriger Lösungen von Schwefelwasserstoff und Unterchloriger Säure zu verwirklichen, und man kann infolgedessen diese Versuche nicht als Gegenbeweis gegen unsere Auffassung ansehen.

Aber auch die zum Vergleich herangezogenen, von M. Goehring und H. Stamm³⁾ bei der Schwefeldichlorid-Hydrolyse nachgewiesenen Reaktionsprodukte entstehen sicherlich durch verwickeltere Reaktionen als es zunächst scheinen möchte. Im Vordergrund steht hierbei die Frage nach der Zusammensetzung des zu dieser Umsetzung benutzten Schwefeldichlorids. M. Goehring und H. Stamm³⁾ geben an, daß die Substanz 32.99% S und 67.01% Cl ent-

¹⁾ B. 76, 483 [1943].

²⁾ B. 76, 737 [1943].

³⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 250, 56 [1942].

hielt, und ziehen daraus den Schluß, daß das verwandte Präparat „eine kleine Menge Dischwefeldichlorid als Verunreinigung enthielt“. Man kann nun auf Grund dieser Analysendaten und der bekannten Lage⁴⁾ des Gleichgewichtes $2\text{SCl}_2 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2$ überschlagsweise berechnen, daß die Substanz aus etwa 74% SCl_2 , 21% S_2Cl_2 und 5% Cl_2 bestand, worauf M. Goehring und H. Stamm³⁾ nicht eingehen. Wie weit es berechtigt ist, aus den Hydrolyseprodukten eines solchen Gemisches Schlüsse auf diejenigen des reinen SCl_2 zu ziehen, möge dahingestellt sein. Darüber hinaus verwenden M. Goehring und H. Stamm³⁾ bei ihren Versuchen eine Lösung dieses Präparates in Petroläther. Solche Lösungen sind aber nicht stabil, was man schon äußerlich daran erkennt, daß ihre Farbe von Gelbrot in Gelb übergeht und Chlorwasserstoff ausgestoßen wird. Prüft man nun eine derartige Lösung jodometrisch, so erkennt man, daß ihre oxydierende Wirkung kontinuierlich abnimmt. M. Goehring und H. Stamm³⁾ verwandten „reinen, trockenen Petroläther (Sdp. 60—80°)“, geben aber die Art der Reinigung nicht an. Nachdem wir die Veränderung der Lösungen bei Verwendung von destillierten und über Natriumdraht getrockneten Handelspräparaten regelmäßig beobachten konnten, haben wir untersucht, ob auch ein besonders gereinigtes Produkt dieselbe Eigenschaft zeigt. Wir schüttelten⁵⁾ Hexan (Schering, aus Petroleum) zunächst 4-mal mit Nitriersäure und anschließend 6-mal mit rauch. Schwefelsäure (20% SO_3) jeweils eine Stunde; dann wurde mit Lauge und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, über Natriumdraht fraktioniert und anschließend darüber aufbewahrt. Auch derartig gereinigtes Hexan bewirkt eine deutliche Zersetzung des Schwefeldichlorids, die so weit geht, daß nach etwa 4 Tagen Werte erhalten werden, die annähernd einer völligen Umwandlung des Schwefeldichlorids in Dischwefeldichlorid entsprechen könnten⁶⁾. Lösungen von Schwefeldichlorid in Petroläther sind also nicht stabil. Die Versuchsergebnisse von M. Goehring und H. Stamm³⁾ sind somit auch aus diesem Grunde nur mit Zurückhaltung zu werten.

Zusammenfassend ist also festzustellen, daß mit Hilfe des bisher vorliegenden, experimentellen Materials eine Entscheidung zwischen unserer und der bisher gebräuchlichen Auffassung der Schwefeldichlorid-Hydrolyse nicht zu fällen ist. Wenn H. Stamm und M. Goehring schließlich auf das Verhalten organischer Schwefelverbindungen vom Typ des Phenylschwefelchlorids eingehen und hierbei die Reduktion der Anthrachinonsulfensäure nach K. Fries und G. Schürman⁷⁾ als Beweis dafür zitieren, daß die Oxydationswirkung von Sulfensäuren allgemein bekannt ist, so liegen die Verhältnisse bei unvoreingenommener Betrachtung hier wohl doch anders, als bei der Hydrolyse der Arylschwefelchloride bei Gegenwart von Jod-Ion. Fries reduziert nämlich diese Säure in Eisessig-Lösung mit starker Jodwasserstoffsäure; da er an anderer Stelle⁸⁾ ausdrücklich auf die reduzierenden Eigenschaften der Anthrachinonsulfensäure hinweist, die in

⁴⁾ T. M. Lowry u. G. Jessop, Journ. chem. Soc. London **1929**, 1421; A. H. Spang, ebenda **1933**, 1547. Diese quantitativen Angaben über das Schwefeldichlorid-Gleichgewicht scheinen H. Stamm und M. Goehring nicht berücksichtigt zu haben; auch in der letzten Veröffentlichung von M. Goehring (B. **76**, 742 [1943]) wird lediglich eine ältere Handbuchstelle zitiert.

⁵⁾ In Anlehnung an die Vorschrift zur Darstellung eines optisch reinen Petroläthers nach G. Scheibe u. Mitarb., B. **57**, 1335 [1925].

⁶⁾ Die ursprüngliche Zusammensetzung des benutzten Schwefeldichlorids wurde nach der Methode von Spang (Fußn. 4) ermittelt.

⁷⁾ B. **47**, 1203 [1914].

⁸⁾ B. **45**, 2965 [1912].

wäßrig-alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff zur Sulfoxylsäure oxydiert wird, dürfte er sie wohl kaum als Oxydationsmittel angesehen haben⁹⁾. Eine solche Auffassung ist ja auch schon deshalb durchaus nicht naheliegend, weil bis vor ganz kurzer Zeit auch die Sulfoxylsäure auf Grund der Eigenschaften des Rongalits meist als Reduktionsmittel angesehen wurde, u. a. auch von H. Stamm und H. Wintzer¹⁰⁾. In den Augen von H. Stamm und M. Goehring³⁾ ist es jetzt aber „seit Jahrzehnten bekannt“, daß die sich von der Sulfoxylsäure ableitenden Sulfensäuren Oxydationsmittel, sind und auch die oxydierende Wirkung der organischen Schwefelchloride Jod-Ion gegenüber wird als selbstverständlich hingestellt. Besonders verwunderlich ist dann aber, daß auf dieses Verhalten, das sich ausgezeichnet zur jodometrischen Bestimmung aller dieser Verbindungen eignet, vor uns noch nie hingewiesen wurde, obgleich von mehreren Autoren (z. B. Th. Zincke, H. Lecher, D. Vorländer) diese Verbindungsklasse und ihre Umsetzungen in vielen und ausführlichen Arbeiten untersucht wurden. In anderen, ähnlich gelagerten Fällen hat man jedenfalls stets von einem solchen Verhalten Gebrauch gemacht, da die Kenntnis eines derartig einfach durchführbaren und dabei recht spezifischen Analysenverfahrens meist erwünscht ist und eine beträchtliche Erleichterung der experimentellen Arbeit bedeutet.

199. Hellmuth Stamm und Margot Goehring: Bemerkung zu der voranstehenden Mitteilung von H. Böhme und E. Schneider: Zur Hydrolyse der Schwefelchloride.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1943.)

Wir glauben zwar, in unserer Mitteilung „Zur Hydrolyse der Schwefelchloride“¹⁾ das Wesentliche über unsere Auffassung von dieser Reaktion gesagt zu haben, möchten aber zu der Erwiderung der Herren Böhme und Schneider doch noch folgendes bemerken:

1) H. Böhme und E. Schneider nähern sich in der voranstehenden Mitteilung unserer Auffassung von der Hydrolyse der Schwefelchloride insofern, als sie es für möglich erklären, daß bei der Umsetzung von SCl_2 mit Wasser „Produkte der gleichen Oxydationsstufe wie Sulfoxylsäure“ eine Rolle spielen. Aber diese Produkte sollen erst in zweiter Phase aus H_2S und 2HOCl entstehen, die ihrerseits aus der Hydrolyse von SCl_2 unmittelbar hervorgehen sollen. Nun ist unser Hauptargument dafür, daß bei der Hydrolyse des Schwefeldichlorids als erstes chemisch nachweisbares Zwischenprodukt S(OH)_2 auftritt, die Beobachtung, daß SCl_2 , $\text{S(OC}_2\text{H}_5)_2$ ²⁾ und $\text{S[N(C}_2\text{H}_5)_2]_2$ sich sowohl gegen Schweflige Säure als auch gegen Thioschwefelsäure durchaus gleichartig verhalten. Die entsprechende Analogie findet sich wieder zwischen S_2Cl_2 , Dialkylthiosulfit und *N, N'*-Tetraäthylthioamin. Wir sind der Ansicht, daß die genannten Chloride, Ester und Amide deshalb analog reagieren, weil sie bei der Hydrolyse jeweils die gleiche Säure, S(OH)_2

⁹⁾ Der außerdem angeführte Zerfall der Alkylschwefeljodide in Jod und Disulfid ist dem auch von uns zitierten Zerfall des Schwefel(II)-jodids an die Seite zu stellen. Hier liegen aber wohl noch andere Verhältnisse vor, worauf auch H. Stamm und M. Goehring (l. c., Fußn. 22) hinweisen.

¹⁰⁾ B. 71, 2212 [1938]. Es findet sich erst in einer Fußnote einer ganz kürzlich erschienenen Arbeit von H. Stamm, Chem.-Ztg. 66, 560 [1942], eine Andeutung, daß Sulfoxylsäure Jod-Ion gegenüber als Oxydationsmittel wirkt.

¹⁾ H. Stamm u. M. Goehring, B. 76, 737 [1943].

²⁾ Über die Versuche mit Äthylsulfoxylat wird M. Goehring demnächst in anderem Zusammenhang berichten.