

MAX SCHMIDT und GERHARD TALSKY

Über Säuren des Schwefels, XXVI¹⁾

Halbester der Thioschwefelsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

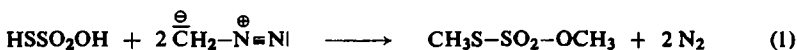
(Eingegangen am 21. Dezember 1960)

n-Butylmercaptan reagiert mit Schwefeltrioxid unter Bildung von bei Raumtemperatur unbeständiger *S*-*n*-Butyl-thioschwefelsäure, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SSO}_3\text{H}$. Analog entsteht aus Thiophenol und SO_3 die thermisch instabile freie Phenylthioschwefelsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSO}_3\text{H}$. Chlorschwefelsäure-alkylester reagieren mit Schwefelwasserstoff erst oberhalb der Zersetzungstemperatur der *O*-Thioschwefelsäureester unter Bildung von Chlorwasserstoff, Wasser und Sulfanen, während sich Chlorschwefelsäure-silylester mit Schwefelwasserstoff zu *O*-Silylestern der Thioschwefelsäure umsetzen. — Die relative Verseifungsgeschwindigkeit einiger Schwefel-Halogenverbindungen wird experimentell bestimmt.

Von der Thioschwefelsäure leiten sich drei Arten von Estern ab:

1. *S*-Alkyl- bzw. Arylester der Form $\text{RS}-\text{SO}_2\text{OH}$. Die Salze dieser Halbester sind als „BUNTE-Salze“²⁾ schon lange bekannt. Die freien Halbester konnten dagegen bis jetzt noch nicht erhalten werden.

2. Diester der Form $\text{RS}-\text{SO}_2\text{OR}$, von denen der Dimethylester durch Umsetzung freier Thioschwefelsäure mit Diazomethan in Äther bei -78° nach



erhalten wurde³⁾.

3. *O*-Alkylester der Form $\text{HS}-\text{SO}_2-\text{OR}$, von denen bisher nur der Methylester bekannt ist³⁾.

Wir haben Versuche zur Darstellung freier *S*- und *O*-Halbester der Thioschwefelsäure durchgeführt.

S-HALBESTER

a) *S*-*n*-Butyl-thioschwefelsäure

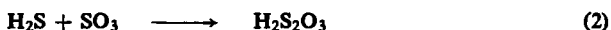
Salze von *S*-Alkyl-thioschwefelsäuren werden nach ihrem Entdecker, H. BUNTE, als „BUNTE-Salze“ bezeichnet. Man stellt sie aus Thiosulfaten und Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten her²⁾. Ansäuern ihrer wäßrigen Lösungen mit Mineralsäuren führt zu kurzzeitig beständigen Lösungen der freien Halbester. Bei den Versuchen zur Isolierung der wasserfreien Verbindung trat immer Zersetzung ein unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxid, Sulfonsäuren und Disulfiden.

¹⁾ XXV. Mitteil.: M. SCHMIDT und J. LÖWE, *Angew. Chem.* **72**, 79 [1960].

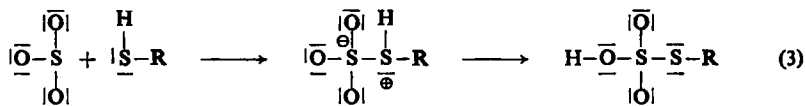
²⁾ H. BUNTE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **7**, 646 [1874].

³⁾ M. SCHMIDT, A. BAUER und H. RAMPF, *Angew. Chem.* **70**, 399 [1958].

In Analogie zur Synthese freier Thioschwefelsäure⁴⁾ aus H_2S und SO_3 nach



kamen wir bei der Umsetzung von Mercaptan mit Schwefeltrioxid zu *S*-Alkyl-thioschwefelsäuren nach

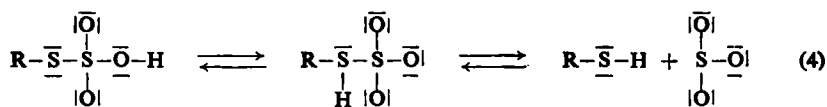


Gibt man z. B. zu einer ätherischen Lösung von *n*-Butylmercaptan bei -78° die stöchiometrische Menge SO_3 , gelöst in Frigen, und zieht bei -35° i. Vak. das Lösungsmittel ab, dann bleibt das Monoätherat der *S*-*n*-Butyl-thioschwefelsäure als ölige Flüssigkeit zurück. Ihr Na- bzw. NH_4 -Salz kann durch alkoholische Na-Äthylatlösungen bzw. trockenes Ammoniak aus den ätherischen Lösungen der freien Säure ausgefällt werden.

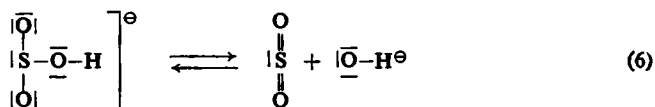
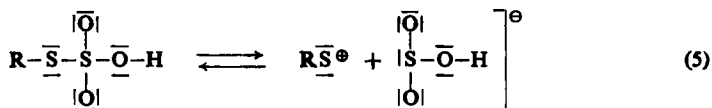
Die freie Säure ist bei -78° nur wenige Tage beständig. Bei -30° zersetzt sie sich langsam, bei Raumtemperatur rasch unter Ausbildung von zwei Schichten. Die obere Schicht erweist sich als Di-*n*-butyldisulfid, die untere als Sulfinssäure und Schwefelsäure. Daneben entsteht noch Schwefeldioxid.

Der nach früheren Untersuchungen in verdünnter wäßriger Lösung äußerst komplizierte Zerfallsmechanismus, bei dem nach H. BUNTE²⁾ Sulfat und Mercaptan, nach A. GUTMANN⁵⁾ über Sulfinssäuren Disulfide und Schwefelsäure und nach E. FROMM⁶⁾ Mercaptane und Sulfinssäuren entstehen, läßt sich nach unseren heutigen Vorstellungen folgendermaßen verstehen:

Bei höheren Temperaturen kann die freie *S*-Alkyl-thioschwefelsäure in Umkehrung ihrer Bildung nach



in Mercaptan und SO_3 zerfallen. Daneben kann aber auch unter Reduktion des Schwefels SO_2 und Sulfeniumion gebildet werden:



⁴⁾ M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 289, 142 [1957].

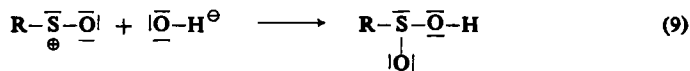
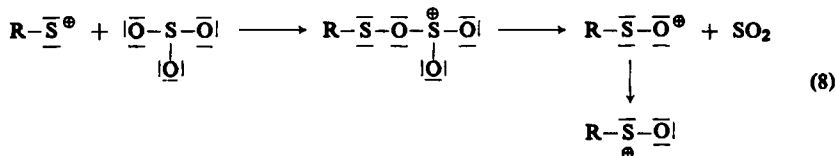
⁵⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 228 [1909].

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 3397 [1908].

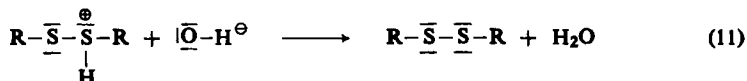
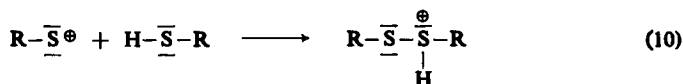
Das Sulfeniumion kann nun verschieden weiter reagieren, wobei nach



Sulfensäure, nach



SO₂ und Sulfinssäure, und nach



Disulfid entstehen kann. Das gebildete Wasser reagiert mit nach Gl. (4) entstandenem SO₃ zu Schwefelsäure.

b) *S*-Phenyl-thioschwefelsäure

Durch Umsetzung von *N*-Pyridinium-sulfonsäure mit Thiophenol konnte P. BAUMGARTEN⁷⁾ 1930 das Pyridiniumsalz der *S*-Phenyl-thioschwefelsäure darstellen. Es gelang aber ebensowenig wie bei den entsprechenden Alkylverbindungen, daraus die wasserfreie Säure zu isolieren. Entsprechende Versuche führten zur Zersetzung unter Bildung von Diphenylsulfid, Thiophenol, SO₂ und Schwefelsäure.

Wir fanden, daß Thiophenol in ätherischer Lösung bei -78° mit stöchiometrischen Mengen SO₃ quantitativ reagiert nach



unter Bildung wasserfreier *S*-Phenyl-thioschwefelsäure. Diese Verbindung ist in ätherischer Lösung bei tiefen Temperaturen beständig. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in solche Lösungen fällt das Ammoniumsalz [C₆H₅SSO₃]NH₄ aus.

Wird das Lösungsmittel im Vakuum bei -35° abgezogen, dann bleibt der Halbestern als öliges, farbloses Monoätherat C₆H₅SSO₃H·R₂O zurück. Es ist bei Raumtemperatur unbeständig. Selbst bei tiefen Temperaturen zerfällt es innerhalb einiger Tage, wobei kristallines Diphenyldisulfid abgeschieden wird.

O-HALBESTER

a) Versuche zur Darstellung von *O*-Alkylhalbestern

Im Gegensatz zu den *S*-Thioschwefelsäurehalbestern sind von den isomeren *O*-Estern bisher auch noch keine Salze bekannt geworden. Nachdem es gelungen war,

⁷⁾ Chemie 55, 115 [1942].

freie Thioschwefelsäure durch Thiolyse von Chlorschwefelsäure unter geeigneten Bedingungen nach



darzustellen⁸⁾, schien es aussichtsreich, das Verhalten von Chlorschwefelsäureestern gegenüber Schwefelwasserstoff zu untersuchen. Dabei sollten die gesuchten *O*-Alkyl-thioschwefelsäuren entstehen in Analogie zu Gl. (13) nach



Unsere Untersuchungen mit verschiedenen Alkylestern der Chlorschwefelsäure haben aber überraschenderweise ergeben, daß diese Ester, gelöst in Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Methylchlorid, mit Schwefelwasserstoff praktisch überhaupt nicht reagieren. Weder bei -78° noch bei Raumtemperatur, ja selbst bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß, wird Chlorwasserstoff abgespalten, obwohl die freie Chlorschwefelsäure schon unter sehr milden Bedingungen glatt reagiert⁸⁾. Auch flüssiger Schwefelwasserstoff (im großen Überschuß) setzt sich bei -78° nicht mit den Estern (Lösungsmittelfrei) um. Die Ausgangsmaterialien konnten in allen Fällen unverändert zurückgewonnen werden.

Erst bei $+20^\circ$ unter ca. 18 at tritt zwischen Chlorschwefelsäure-äthylester und dem ca. 10fachen Überschuß an flüssigem Schwefelwasserstoff langsam eine Reaktion ein. Es ist klar, daß bei dieser Temperatur die freie *O*-Äthyl-thioschwefelsäure nicht mehr beständig sein kann, sondern thermisch zerfallen muß.

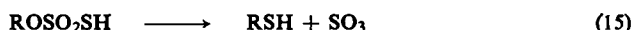
Nach etwa einem Tag fallen aus dem klaren, farblosen Reaktionsgemisch einige gelbe, ölige Tropfen aus. Nach 2 bis 3 Tagen kann man deutlich die Ausbildung von drei Schichten im Reaktionsrohr beobachten: zuunterst ein fester, gelber Bodenkörper, darüber eine trübe Flüssigkeit und als oberste Schicht farbloser, klarer Schwefelwasserstoff. Nach etwa 3 Wochen tritt keine weitere sichtbare Veränderung mehr ein. Nach dem Öffnen des Reaktionsgefäßes und Abziehen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs ergibt eine Untersuchung der verbleibenden drei Schichten folgendes: die oberste Schicht besteht im wesentlichen aus konzentrierter wäßriger Salzsäure, in der etwas Sulfan-monosulfonsäuren und Sulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) gelöst sind; das darunterliegende gelbe Öl besteht aus Diäthylpolysulfanen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_x$ mit einer mittleren Schwefelkettenlänge von $x = 6$, in denen noch sehr wenig unumgesetzter Chlorschwefelsäure-äthylester und elementarer Schwefel gelöst sind; die letzte, feste Schicht erweist sich als fast reiner Schwefel. Die Bestimmung des teilweise mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff mit abgezogenen und des in der wäßrigen Schicht gelösten Chlorwasserstoffs hat gezeigt, daß fast der gesamte eingesetzte Chlorschwefelsäureester unter HCl-Abspaltung reagiert hat.

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei der Umsetzung von Sulfurylchlorid mit Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur erzielt, bei der neben Wasser, HCl und Schwefel Sulfane gebildet werden⁹⁾.

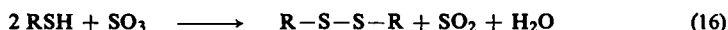
⁸⁾ M. SCHMIDT und G. TALSKY, Chem. Ber. 92, 2667 [1959].

⁹⁾ M. SCHMIDT und D. EICHELDÖRFER, noch unveröffentlicht.

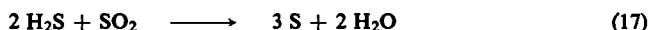
Die Bildung der aufgefundenen Reaktionsprodukte läßt sich etwa so verstehen: primär entsteht die gesuchte Verbindung nach Gl. (14), die aber, da sie, wie auch die freie Thioschwefelsäure, thermisch unbeständig ist, nach:



in Mercaptan und SO_3 zerfällt, die bei Raumtemperatur weiter miteinander reagieren können unter Bildung von Disulfid, SO_2 und Wasser nach:



SO_2 reagiert bei Wasseranwesenheit mit dem im Überschuß vorhandenen Schwefelwasserstoff nach



zu Schwefel und weiterem Wasser. Aus Schwefel und Disulfid können die höheren Dialkylsulfane entstehen.

Höhere Schwefelwasserstoffe reagieren mit Chlorschwefelsäureestern bei Raumtemperatur in ähnlicher Weise. Auch hierbei entstehen Alkylsulfane, Chlorwasserstoff, Schwefel und Wasser. Die Verwendung von Sulfiden anstelle des freien Schwefelwasserstoffs führte ebenfalls nicht zum Erfolg.

b) *O*-Trimethylsilylester

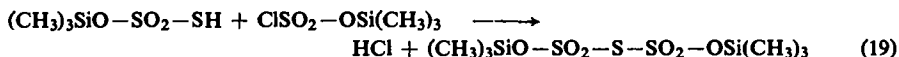
Die überraschende Reaktionsträgheit der Chlorschwefelsäureester gegenüber Schwefelwasserstoffen veranlaßte uns, deren relative Verseifungsgeschwindigkeit im Vergleich mit anderen Halogenderivaten der Schwefelsäure zu untersuchen. Dabei ergab sich folgende Reihenfolge:



Da der kürzlich dargestellte Chlorschwefelsäureester des Trimethylsilanols¹⁰⁾ mit Wasser im Gegensatz zu den Alkylestern spontan reagiert, wurde auch sein Verhalten gegenüber Schwefelwasserstoff untersucht. Diese Versuche führten zum Erfolg. Äquimolekulare Mengen Ester und H_2S reagieren bei -78° in ätherischer Lösung hauptsächlich nach

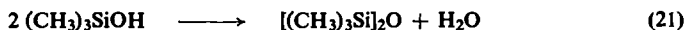
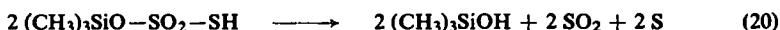


unter Bildung von Thioschwefelsäure-*O*-trimethylsilylester. Daneben entsteht nach Gl. (19) auch noch Trithionsäure-bis-trimethylsilylester und durch Oxydation etwas Tetrathionsäure-bis-trimethylsilylester, $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO-SO}_2\text{-S}]_2$.



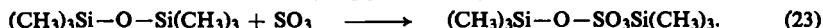
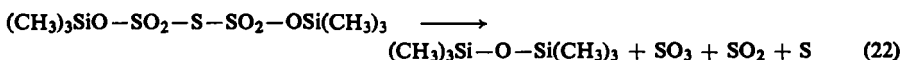
Wird nur die Hälfte des nach Gl. (18) erforderlichen Schwefelwasserstoffs eingesetzt, dann entsteht bevorzugt der Trithionsäureester nach Gl. (19). Er kristallisiert aus Äther bei -78° in feinen Nadeln aus, die bei -70 bis -69° schmelzen.

Alle drei Silanolester sind hygroskopisch und nur unterhalb -50° längere Zeit haltbar. Der Thioschwefelsäureester zerfällt thermisch nach:



¹⁰⁾ M. SCHMIDT und H. SCHMIDBAUR, *Angew. Chem.* **70**, 657 [1958].

der Trithionsäureester nach:



Für finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sind wir dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE ebenso zu herzlichem Dank verpflichtet wie dem Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. EGON WIBERG für anregende Diskussionen und die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

S-n-Butyl-thioschwefelsäure: Zu einer Lösung von 1.037 g (11.5 mMol) *n-Butylmercaptan* in 30 ccm Äther ließ man unter strengem Feuchtigkeitsausschluß bei -78° eine Lösung von 920 mg (11.5 mMol) *Schwefeltrioxid* in Frigen (CCl_2F_2) langsam zutropfen. Nach 5stdg. Lagern bei -78° wurde die klare Lösung analysiert. Sie zeigte praktisch keinen Jodverbrauch mehr, wonach das Mercaptan völlig reagiert hatte. $1/10$ der Lösung wurde bei -30° i. Vak. vom Äther befreit, das zurückbleibende Öl in überschüssiger $n/10$ NaOH aufgenommen und der Laugenüberschuß mit $n/10$ HCl zurücktitriert. Verbrauch an $n/10$ NaOH: 11.49 ccm (ber. 11.50 ccm). Der Wert ändert sich nach mehrtägigem Stehenlassen bei -78° nicht.

Eine Lösung von 3.72 mMol *n-Butylthioschwefelsäure* in 10 ccm Äther wurde bei -30° und 1 Torr vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand verblieben 918 mg eines hellgelben Öles von unangenehmem Geruch. Danach lag nicht die reine Säure (ber. 633 mg), sondern ihr *Monoätherat* (ber. 909 mg) vor. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzte sich das Ätherat. Unter Entwicklung von Schwefeldioxid bildeten sich nach einigen Stunden zwei Schichten aus. Die obere, farblose Schicht siedete in der Kapillare bei ca. 220° (*Dibutyl-disulfid* Sdp.₇₆₀ 226°). Nach Destillation mit Zn/Schwefelsäure gab das in Alkohol gelöste Destillat mit Quecksilbercyanid ein weißes Salz, das nach Umkristallisieren aus Äthanol bei 85° schmolz (Schmp. $(n-C_4H_9S)_2Hg$ $85-86^\circ$). Die untere, gelbe Schicht enthielt *Sulfinsäure* (langsameres Entfärben von Jodlösung, rotorange Färbung mit Eisenchlorid) und *Schwefelsäure*.

Das ölige Monoätherat wurde in Äther gelöst und bei -79° mit alkohol. Natriumalkoholat-lösung gegen Methylrot neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb das weiße *Natriumsalz* $NaO_3SSC_4H_9$. Schwefelgehalt (nach Aufschluß als $BaSO_4$) 33.82% (ber. 33.36%).

Bei der Neutralisation der äther. Butylthioschwefelsäurelösung mit einer äther. Ammoniak-lösung fiel sofort das weiße *Ammoniumsalz* $NH_4O_3SSC_4H_9$ aus. Schwefelgehalt (nach Aufschluß als $BaSO_4$) 33.73% (ber. 34.23%).

S-Phenyl-thioschwefelsäure: Zu einer Lösung von 2.450 g *Thiophenol* (22.3 mMol) in 30 ccm Äther ließ man unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß bei -78° langsam eine Lösung von 1.784 g *Schwefeltrioxid* (22.3 mMol) in 20 ccm Frigen zutropfen. Die klare äther. Lösung, die praktisch kein Jod mehr reduzierte (völliger Umsatz des Thiophenols), war bei -78° mehrere Tage beständig. Umgerechnet auf die Gesamtmenge ergab sich ein Verbrauch an $n/10$ NaOH von 220.5 ccm (ber. 222 ccm).

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bei -30° blieb die Säure als farbloses, öliges *Monoätherat* zurück. 1.476 mMol Säure ergaben 395.4 mg Ätherat (ber. 390.9 mg). Schwefelgehalt des frisch bereiteten Monoätherates (nach Aufschluß als $BaSO_4$) 24.10% (ber. 24.27%).

Das Ätherat zersetzte sich bereits bei -30° innerhalb einiger Stunden, bei -78° nach einigen Tagen, unter Abscheidung weißer Kristalle vom Schmp. $59-62^\circ$ (*Diphenyldisulfid* Schmp. $60-68^\circ$).

Die vorsichtige Neutralisation (gegen Methylrot) einer äther. Säurelösung mit äther. Ammoniak bei -78° führte zur Abscheidung des weißen Ammoniumsalzes $\text{NH}_4\text{O}_3\text{SSC}_6\text{H}_5$ mit einem Schwefelgehalt von 29.52% (ber. 30.94%).

Verhalten von Chlorschwefelsäure-äthylester gegenüber Schwefelwasserstoff: Chlorschwefelsäure-äthylester war in äther. Lösung bei -78° mit Schwefelwasserstoff nicht zur Reaktion zu bringen. Selbst nach 24tägigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Esters in siedendem Äther (!) konnte die Gesamtmenge des Esters wieder unverändert zurückgewonnen werden. Reaktion trat erst in flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur unter ca. 18 at ein.

7.23 g Chlorschwefelsäure-äthylester (50 mMol) wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 19.3 g flüssigem Schwefelwasserstoff (565.7 mMol) in einem Bombenrohr zusammengegeben. Der Ester löste sich klar im Schwefelwasserstoff. Nach eintägigem Lagern bei Raumtemperatur schieden sich aus der Lösung gelbe Tropfen ab. Nach 2 Tagen bildeten sich 3 Schichten aus: am Boden eine gelbe, feste Substanz, darüber wenig trübe Flüssigkeit und darüber viel klarer flüssiger Schwefelwasserstoff. Als nach 18 Tagen keine sichtbare Veränderung mehr eintrat, wurde das Rohr geöffnet. Bei -30° entwich neben überschüssigem Schwefelwasserstoff 1.06 mMol Chlorwasserstoff. Es blieb am Boden ein fester, gelber Rückstand (Phase I), darüber 2 farblose Flüssigkeiten (Phase II und III). Phase I erwies sich als fast reiner Schwefel. Phase II, 3.2 ccm eines gelben, in Wasser, Aceton, Chloroform und Alkohol unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Öles, roch stechend nach dem Ausgangsprodukt und löste sich mit gelber Farbe und unter Schwefelabscheidung in verdünntem Ammoniak. Der Sulfitabbau sowie eine quantitative Schwefelbestimmung nach Aufschluß als BaSO_4 zeigte, daß es sich um ein Sulfangemisch der Bruttozusammensetzung $\sim\text{H}_2\text{S}_6$ handelte. Die farblose Phase III (2.7 ccm) erwies sich als konzentrierte, wäßrige Salzsäure (41 mMol), die wenig Polythionsäuren und Mercaptan gelöst enthielt.

Versuche zur Umsetzung von 5 g Chlorschwefelsäure-äthylester mit 5 g eines Sulfangemisches der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_{4.5}$ bei Raumtemperatur ergaben nach 24 Tagen ein entsprechendes Bild. Es bildeten sich wieder 3 Phasen aus, die im wesentlichen aus wäßriger Salzsäure, Schwefel und Alkylsulfanen bestanden.

Die Umsetzung von Chlorschwefelsäure-methylester mit Natrium- und Ammoniumhydrogensulfid führte trotz vielfacher Variierung der Reaktionsbedingungen ebenfalls zu keinem Erfolg.

Relative Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Schwefel-Chlorverbindungen: Die Verseifungsgeschwindigkeit erwies sich als abhängig von der Absolutmenge der Verbindung, der Wassermenge, der Anfangstemperatur sowie der Rührgeschwindigkeit und damit dem Verteilungsgrad. Unter sorgfältiger Berücksichtigung dieser Beobachtungen konnten reproduzierbare Werte erhalten werden. Es wurden jeweils unter völlig gleichen Bedingungen 5 mMol der Substanz mit 50 ccm Wasser unter gleichmäßigem Rühren bis zur völligen Verseifung (klare Lösung) zersetzt und dabei auch der Temperaturanstieg bestimmt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Substanz	Verseifungszeit	Temperaturanstieg
ClSO_3H	sehr rasch	7°
SO_2Cl_2	1 Min. 40 Sek.	4°
ClSO_3CH_3	6 Min. 0 Sek.	2.5°
$\text{ClSO}_3\text{C}_2\text{H}_5$	12 Min. 10 Sek.	2.0°
$\text{ClSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$	35 Min. 0 Sek.	1.3° *)

*) Reaktion noch nicht beendet, Menge nicht wesentlich abgenommen.

Kinetik der Verseifung von Chlorschwefelsäure-äthylester mit NaOH in Wasser und Methanol: 200 ccm Wasser wurden magnetisch im Thermostaten bei 20° gerührt. Nach Zugabe von 722.5 mg Ester (5 mMol) ließ man jeweils bis zum Umschlag von Methylrot $n/1$ NaOH zutropfen. Erneute Laugenzugabe erfolgte erst, wenn der Indikator wieder rot geworden war. Die Zeitangabe in der folgenden Tabelle, die zeigt, wie Chlorschwefelsäure-äthylester von Natronlauge zuerst an der Chlor-Schwefelbindung und dann an der Sauerstoff-Schwefelbindung quantitativ verseift wird, bezieht sich jeweils auf das Ende der Laugenzugabe:

Sek.	ccm $n/1$ NaOH	Sek.	ccm $n/1$ NaOH
50	0.78	475	12.40
135	4.60	510	12.80
210	6.60	540	13.15
250	7.70	575	13.30
270	8.40	620	13.70
290	9.10	680	13.98
325	10.00	760	14.22
360	10.60	840	14.40
390	11.20	1070	14.5
415	11.70	1620	14.52
445	12.05	12 Stdn.	14.85

Unter den gleichen Bedingungen ergaben sich in Methanol folgende Werte:

Sek.	ccm $n/1$ NaOH	Sek.	ccm $n/1$ NaOH
15	0.82	250	7.10
40	2.02	275	7.56
70	3.10	315	7.82
100	4.02	375	8.26
130	4.86	410	8.40
160	5.60	455	8.56
190	6.28	570	8.82
215	6.60	750	9.06

Danach werden in Methanol nur 2 Äquiv. Base verbraucht, woraus hervorgeht, daß nur die Chlor-Schwefelbindung, nicht aber die Sauerstoff-Schwefelbindung gespalten wird.

Trimethylsilylester der Thioschwefelsäure und Trithionsäure: Eine Lösung von 4.8 mMol Chlorschwefelsäure-trimethylsilylester in 20 ccm Äther wurde bei -60° mit einer Lösung von 4.8 mMol Schwefelwasserstoff in 27 ccm Äther versetzt. Nach 2stdg. Lagern bei -78° wurde analysiert (direkter Jodverbrauch, Jodverbrauch nach Sulfitabbau und Cyanidabbau). Danach hatten (bez. auf eingesetzten Chlorschwefelsäure-trimethylsilylester) 2.16 mMol (45%) zu $(CH_3)_3SiOSO_2SH$, 1.99 mMol (41.5%) zu $[(CH_3)_3SiOSO_2]_2S$ und 0.548 mMol (11.4%) zu $[(CH_3)_3SiOSO_2S]_2$ reagiert. Das bei -30° vom Lösungsmittel befreite Öl zersetzte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur rasch unter Trübung und Gelbfärbung.

Unter den gleichen Bedingungen wurde der Chlorschwefelsäureester mit Schwefelwasserstoff im Molverhältnis 2:1 umgesetzt. Dabei entstanden 13.2% $(CH_3)_3SiOSO_2SH$, 66.8% $[(CH_3)_3SiOSO_2]_2S$ und 18.4% $[(CH_3)_3SiOSO_2S]_2$. Aus dem Reaktionsgemisch schieden sich über Nacht farblose Kristalle der Zusammensetzung $[(CH_3)_3SiOSO_2]_2S$ ab, die bei -70 bis -69° schmelzen.

Die beschriebenen Ester sind bei Raumtemperatur unbeständig und zerfallen unter Entwicklung von elementarem Schwefel und Schwefeldioxid. Selbst im Hochvakuum können sie nicht ohne Zersetzung destilliert werden.