

MAX SCHMIDT und THEODOR SAND

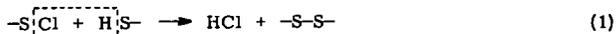
Oxydation von Thioschwefelsäure durch Thionylchlorid und Sulfurylchlorid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

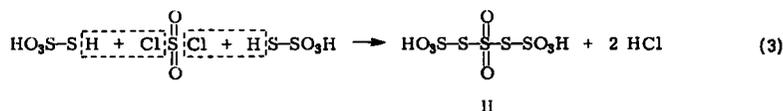
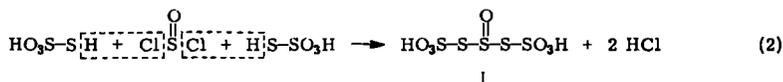
(Eingegangen am 24. September 1963)

Thioschwefelsäure läßt sich mit Thionylchlorid in guten Ausbeuten unter Chlorwasserstoffabspaltung zu einem äquimolaren Gemisch aus Disulfan-disulfonsäure und Trisulfan-disulfonsäure oxydieren. Mit Sulfurylchlorid bildet $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ neben HCl und Schwefeldioxid reine $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

1948 haben M. GOEHRING und U. FELDMANN¹⁾ ein elegantes Darstellungsverfahren für Sulfan-disulfonate aus Chlorsulfanen und Thioschwefelsäure beschrieben. Wir deuten solche Umsetzungen nicht als Reaktionen eventueller Hydrolysen- oder Dissoziationsprodukte der Schwefelchloride ($\text{S}(\text{OH})_2$, $\text{S}_2(\text{OH})_2$ bzw. $\text{S}^{2\oplus}$, $\text{S}_2^{2\oplus}$), sondern als Kondensationen der S-Cl -Gruppen der undissoziierten (nicht hydrolysierten) Ausgangsstoffe mit Thioschwefelsäure nach dem einfachen und recht allgemein anwendbaren Schema²⁾



Nach diesem Prinzip sollten auch Thionylchlorid und Sulfurylchlorid mit Sulfanmonosulfonsäure (Thioschwefelsäure) unter Chlorwasserstoffabspaltung und Ausbildung von jeweils zwei neuen Schwefel-Schwefel-Bindungen reagieren:



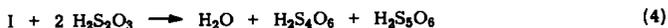
Die danach primär zu erwartenden Reaktionsprodukte I und II können unter gewöhnlichen Bedingungen allerdings nicht beständig sein. Die Schwefel-Schwefel-Bindung ist ja keine einfache σ -Bindung (mit zwei freien Elektronenpaaren an jedem „zweibindigen“ S-Atom). Sie verdankt ihre Stabilität vielmehr einer Wechselwirkung der „freien“ Elektronenpaare mit unbesetzten d-Orbitalen der Nachbaratome²⁾. Aus diesem Grund gibt es (außer in kurzlebigen Übergangszuständen bei elektrophilen S-Spaltungen) keine beständigen Verzweigungen in Schwefelketten. Solche Verzweigungen (durch ein oder zwei Sauerstoffatome am mittleren Schwefelatom) liegen

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **257**, 223 [1948].

²⁾ M. SCHMIDT, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 236 [1963].

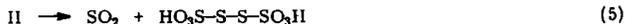
in I und II vor. Zur Klärung der Frage, ob die Reaktionen (2) und (3) überhaupt ablaufen und wie sich dann gegebenenfalls die Primärprodukte stabilisieren, dienten die folgenden Versuche.

In Abänderung der Literaturvorschrift¹⁾ wurde in gekühltem Tetrachlorkohlenstoff anstelle von Dichlordisulfan Thionylchlorid mit Thioschwefelsäure zur Reaktion gebracht. Äußerlich unterscheidet sich der Reaktionsablauf mit SOCl_2 nicht von dem mit S_2Cl_2 . Das dabei nach Gl. (2) gebildete, aus den oben erwähnten Gründen instabile Zwischenprodukt I reagiert erwartungsgemäß als Oxydationsmittel weiter nach der Bruttogleichung



Ob die Bildung äquivalenter Mengen an Disulfan-disulfonsäure und Trisulfan-disulfonsäure in einem nicht sehr wahrscheinlichen Dreierstoß, entsprechend Gl. (4), erfolgt oder ob sich I zunächst durch Abspaltung von sehr kurzlebigen SO stabilisiert, das dann sofort mit Thioschwefelsäure Trisulfan-disulfonsäure bildet, läßt sich nach unseren Versuchen nicht entscheiden. Auf jeden Fall erhält man nach diesem Verfahren sehr leicht in präparativen Mengen (ohne Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bereits in 40-proz. Ausbeute, die sich sicher erheblich steigern läßt) ein Gemisch aus reinem $\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ und $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$ im Molverhältnis 1:1.

Auch mit Sulfurylchlorid anstelle von Thionylchlorid verläuft die Reaktion glatt, wobei sich sehr leicht reines Disulfan-disulfonat in 50-proz. Ausbeute isolieren läßt. Dieser Befund zeigt, daß sich das nach Gl. (3) gebildete instabile Zwischenprodukt II ebenso stabilisiert wie die Primärprodukte bei der Umsetzung von Mercaptanen mit SO_2Cl_2 ²⁾. Durch die Verzweigung am mittleren Schwefelatom der Kette werden die beiden von diesem Atom ausgehenden Bindungen so geschwächt, daß sie bereits unterhalb Raumtemperatur aufbrechen. In diesem Fall wird die mesomeriestabilisierte Schwefeldioxidmolekel abgespalten, während sich die beiden Bruchstücke über eine neue, jetzt verstärkte Schwefel-Schwefel-Bindung zur Disulfan-disulfonsäure vereinigen:



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6/\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Anstelle von 0.2 Mol S_2Cl_2 der Originalvorschrift¹⁾ wurden 23.8 g (14.4 ccm) frisch dest. Thionylchlorid eingesetzt. Die Lösung in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff war auf -20° , die verwendete Salzsäure auf -5° und die Thiosulfatlösung ebenfalls auf -5° gekühlt. Bei Zugabe der Salzsäure und der Thiosulfatlösung wurde das Reaktionsgemisch sofort gelb und nach spätestens 5 Sek. wieder farblos. Es wurden dann 30 ccm 0.3 m Eisen(III)-chloridlösung zugegeben. Im Scheidetrichter trennte sich die wäbr. Schicht klar von der organischen Phase. Im Tetrachlorkohlenstoff war nach Ausschütteln mit Salpetersäure kein Chlorid nachweisbar. Während der Reaktion wurde keine Schwefelabscheidung beobachtet. Bei maximal 35° Wasserbadtemperatur wurde die Reaktionslösung unter 11 Torr eingeeengt,

mit 20-proz. methanol. Kalilauge bis zur pH-Reaktion 1.4 versetzt, das ausgefallene Salz auf einer Glasfritte abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} getrocknet.

Es war farblos und sulfat-, thiosulfat-, sulfit- und chloridfrei. Zur Analyse wurde der Sulfitabbau, eine Gesamtschwefelbestimmung und eine Kaliumbestimmung durchgeführt. Das IR-Spektrum beweist das Vorliegen von $K_2S_4O_6$ und $K_2S_5O_6$ ³⁾. Ausb. 30.0 g $K_2S_4O_6/K_2S_5O_6 \cdot 1 H_2O$ (45% d. Th., bez. auf das im Unterschub eingesetzte $Na_2S_2O_3$).

$K_2S_4O_6/K_2S_5O_6 \cdot H_2O$ (äquimolar) (655.0) Ber. K 24.0 S_{Gesamt} 43.95 $S_{über Sulfit}$ 14.35
Gef. K 24.0 S_{Gesamt} 43.9 $S_{über Sulfit}$ 13.6

$K_2S_4O_6$: In Abänderung der Literaturvorschrift¹⁾ wurden 67.5 g frisch dest. *Sulfurylchlorid* eingesetzt. Beim Zugeben der *Salzsäure* und der *Thiosulfatlösung* trat eine starke Gelbfärbung auf, die ca. 30 Sek. anhielt. Nach Zugabe von 30 ccm Eisen(III)-chloridlösung trennte sich die wäbr. Schicht vom Tetrachlorkohlenstoff klar ab. Schwefelabscheidung wurde nicht beobachtet. Bei 35° Wasserbadtemperatur/11 Torr wurde eingeeengt und die Lösung mit 80 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge auf pH 1.5 gebracht. Das in einer Glasfritte abgenutzte, mit Äthanol und Äther gewaschene farblose Salz wurde im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Es war sulfat-, thiosulfat-, sulfit- und chloridfrei. Ausb. 30.0 g (~50% d. Th., bez. auf das im Unterschub eingesetzte $Na_2S_2O_3$).

$K_2S_4O_6$ (302.5) Ber. K 25.86 S_{Gesamt} 42.41 $S_{über Sulfit}$ 10.60
Gef. K 25.74 S_{Gesamt} 42.42 $S_{über Sulfit}$ 10.92

³⁾ M. SCHMIDT und TH. SAND, J. inorg. nuclear Chem., im Druck.