

387. W. Spring und E. Legros: Ueber Aetherunterschwefligsäuren und über einige organische Bisulfide.

(Eingegangen am 7. August.)

Wir haben heute unsere schon früher begonnenen Untersuchungen¹⁾ über Aetherunterschwefligsäuren vollendet und erlauben uns die Resultate, zu welchen wir gekommen sind, kurz hier mitzutheilen.

Bunte²⁾ und der eine von uns³⁾ stellten 1874 das äthylunterschwefligsaure Natrium dar; im Laufe des vorgehenden Jahres erhielten wir das methylunterschwefligsaure Natrium als gut krystallirtes Salz durch Digeriren gleicher Moleküle Jodmethyls und unterschwefligsauren Natriums am Rückflusskühler. Dies waren die beiden einzigen zusammengesetzten Aether der Unterschweifligsäure, die bis heute bekannt waren. Es ist uns jetzt gelungen, drei neue Glieder dieser homologen Reihe darzustellen, und zwar das orthopropyl-, das primäre isobutyl- und das amylunterschwefligsaure Natrium. Folgende Tabelle drückt die Resultate der Analysen dieser Körper aus:

	$3\text{C}_3\text{H}_7\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}, 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_4\text{H}_9\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}, \text{H}_2\text{O}$		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}, 2\text{H}_2\text{O}$	
	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.	Gefunden pCt.	Berechnet pCt.
C	17.53	17.30	22.68	22.85	24.50	24.78
H	5.06	4.97	5.20	5.23	6.23	6.20
S	30.70	30.76	30.79	30.47	—	26.44
Na	11.12	11.06	11.08	10.95	9.48	9.50
O	—	35.91	—	30.50	—	33.08
		100.00		100.00		100.00

¹⁾ Diese Berichte XV, 946.

²⁾ Diese Berichte VII, 646.

³⁾ Diese Berichte VII, 1162.

Diese drei Körper sind gleichfalls durch Digerieren der resp. Alkyljodide mit einer concentrirten Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erhalten worden. Alle drei krystallisiren prachtvoll, und zwar haben wir das amylnnterschwefligsaure Natrium in Blättern bis zu 12 cm Länge erhalten. Sie sind löslich in Wasser und in Alkohol; die Löslichkeit nimmt aber mit zunehmendem Molekulargewicht ab; dies stimmt auch mit den früher gemachten Beobachtungen betreffs des Methylsalzes, das letztgenannte löst sich am reichlichsten in Wasser. Alle drei zersetzen sich ferner, wie das Aethylsalz, und geben so organische Bisulfide, Natriumsulfat und schweflige Säure.

Alle Versuche, die wir mit anderen Alkylhaloïdderivaten als den soeben genannten gemacht haben, um zu ätherunterschwefligsauren Salzen zu kommen, sind ohne Erfolg geblieben. Unter den verschiedensten physikalischen Bedingungen haben wir folgende Körper auf Natriumhyposulfit einwirken lassen:

1. Chloroform; 2. Jodoform; 3. Kohlenstofftetrachlorid; 4. Aethylidenchlorid; 5. Orthopropylbromid; 6. Hexyljodid; 7. Isopropyljodid; 8. Allyljodid.

Die sechs erstgenannten reagiren nicht oder geben nur verwickelte Zersetzungsprodukte; die zwei letzten dagegen reagiren langsam und liefern schliesslich nur Allyl- und Isopropylbisulfid neben Natriumsulfat und schweflige Säure. Man darf wohl annehmen, dass diesen Bisulfiden die respektiven ätherunterschwefligsauren Salze vorausgegangen sind, aber dass diese sofort einer Zersetzung unterlegen sind.

Aus dem vorhergehenden darf man schliessen, dass die ätherunterschwefligsauren Salze nur dann existenzfähig sind, wenn die organische Gruppe eine primäre und eine gesättigte ist, sonst zerfallen die Salze sogleich in organische Bisulfide, schweflige Säure und Sulfate. Ist die organische Gruppe klein, so geht die Bildung der unterschwefligen sauren Salze leicht von Statten, es reagiren dann auch die Bromide; wenn aber die organischen Gruppen grösser sind, so tritt die Reaktion nur noch mit den Jodiden ein, bis sie schliesslich mit diesen auch nicht mehr auszuführen ist (vergl. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$). Andererseits scheint es, als ob zwei oder mehrere $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ -Gruppen nicht zugleich mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden bleiben können (vergl. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und CHCl_3). Die $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$ -Gruppe verhält sich also augenscheinlich in dieser Beziehung wie die Hydroxylgruppe.

Im Laufe dieser kleinen Arbeit sind wir zu einigen organischen Bisulfiden gelangt, die, unseres Wissens, noch nicht bekannt sind, wir haben sie daher analysirt und sind zu folgenden Resultaten gekommen:

	$(C_3H_7)_2S_2$		$(C_4H_9)_2S_2$		$(C_5H_{11})_2S_2$		
	primär	secundär					
	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.	Gefund. pCt.	Berechn. pCt.
C	48.05	48.00	47.81	53.97	53.92	58.30	58.25
H	9.40	9.44	9.34	10.10	10.12	10.72	10.68
S	42.87 (Diff.)	42.56	42.84 (Diff.)	35.93 (Diff.)	35.96	30.98 (Diff.)	31.07
Siede- punkt	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	192.5 ^o		174.5 ^o	220 ^o		250 ^o	

Diese Körper sind flüssig und zeigen den widerlichen Geruch, der allen organischen Sulfiden mehr oder weniger zukommt; das Orthopropylbisulfid zeichnet sich gleichwohl durch seinen Geruch aus, in so fern dieser auffallend an den Geruch des Winterlauchs (*Allium parrum*) erinnert. Was die sonstigen Eigenschaften dieser Bisulfide anbelangt, ist nichts besonderes zu erwähnen, sie gleichen im Ganzen alle dem wohlbekanntem Aethylbisulfid.

Lüttich, Universitätslaboratorium.