Beiträge zur Chemie des Schwefels 51¹ Über die Synthese von Polythionsäuren

Von F. FEHÉR, J. SCHOTTEN² und B. THOMAS³

Chemisches Institut der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **13 b**, 624—625 [1958]; eingegangen am 20. Juni 1958)

Im Rahmen unserer Arbeiten über kettenförmige Schwefelverbindungen lag es von vornherein sehr nahe, die von uns dargestellten Sulfane⁴ und Chlorsulfane⁴ zur Synthese von Polythionsäuren und ihren Derivaten* zu verwenden.

Als Ausgangsreaktionen boten sich an:

1. Die Reaktion von Natriumthiosulfat mit Chlorsulfanen, in Fortführung der Arbeiten von STAMM, GOEHRING und Mitarb.⁵. Über diese Versuche⁶ soll demnächst berichtet werden.
2. Die Reaktion von Sulfanen mit Chlorsulfonsäure in Analogie zur Darstellung der Caro'schen Säure und der Peroxydischwefelsäure aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffperoxyd.

Unsere Versuche zeigten, daß sich durch Kondensation von Sulfanen mit Chlorsulfonsäure nach der Gleichung

in glatter Reaktion Polythionsäuren bilden. Nach diesem Verfahren konnten wir (bei -78°C in ätherischer Lösung) alle Polythionsäuren von der Tetrathionsäure bis zur Nonathionsäure darstellen**.

Die Säuren wurden maßanalytisch und in Form ihrer Kaliumsalze chromatographisch^{6,7} identifiziert. Wir halten eine chromatographische oder eine entsprechende physikalisch-chemische Untersuchung für unerlässlich, da ein rein chemisch-analytisches Verfahren im allgemeinen Disproportionierungs-Erscheinungen nicht erfaßt. Die Neigung zu disproportionieren ist jedoch bei kettenförmigen Schwefelverbindungen allgemein bekannt. Über den chromatographischen Nachweis dieser Erscheinungen bei Polythionsäuren wird noch berichtet^{2,3}.

Unsere chromatographischen Untersuchungen ergaben, daß die Synthese aus Sulfanen und Chlorsulfonsäure und die von M. SCHMIDT⁸ entwickelte Synthese aus Sulfanen und Schwefeltrioxyd zu den gleichen Produkten führt. Voraussetzung ist jedoch in jedem Falle die Verwendung reiner, definierter Ausgangsprodukte.

Auch die Thioschwefelsäure und die Di-, Tri- und

Tetrasulfanmonosulfonsäuren konnten aus Chlorsulfonsäure und Sulfanen dargestellt werden.

Die Kondensationsreaktionen dieser Säuren mit Chlorsulfanen nach der Formel:

erschließen einen weiteren Weg zur Synthese höherer Polythionsäuren. Nach diesem Verfahren konnten wir erstmalig freie Okta-, Nona-, Deka-, Undeka- und Dodekathionsäure darstellen.

Als Beispiel für die verschiedenen Synthesemöglichkeiten soll an dieser Stelle nur die Darstellung der Okta- und Nonathionsäure erwähnt werden. Die Säuren wurden durch folgende Reaktionen erhalten:

Abb. 1. Absteigendes Chromatogramm von Kaliumpolythionaten. Papier: Schleicher & Schüll 2043 b. Lösungsmittel⁷: 65 ml Aceton, 20 ml Wasser, 15 ml tert. Butanol, 0,5 g Kaliumacetat. Besprüht mit Quecksilber-(I)-acetat. Die einzelnen Bahnen zeigen: I. Tetrathionat aus Chlorsulfonsäure und Disulfan. II. Oktathionat aus Disulfanmonosulfonsäure und Dischwefeldichlorid. III. „Polythionatspektrum“ von Tetrathionat bis Dekathionat. IV. Nonathionat aus Chlorsulfonsäure und Heptasulfan (Rohprodukt mit Spuren Hepta- und Oktathionat). V. Oktathionat aus Schwefeltrioxyd und Hexasulfan (Rohprodukt mit Spuren Hepta- und Hexathionat). VI. Oktathionat aus Chlorsulfonsäure und Hexasulfan (Rohprodukt mit Spur Heptathionat).

¹ 50. Mitt.: F. FEHÉR u. K. VOGELBRUCH, Chem. Ber. **91**, 996 [1958].

² J. SCHOTTEN, Diplomarbeit, Köln 1958.

³ B. THOMAS, Diplomarbeit, Köln 1958.

⁴ F. FEHÉR, K. NAUSED, HE. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 303 [1957]; F. FEHÉR, W. KRUSE, Z. anorg. allg. Chem. **293**, 302 [1957].

* Über die Synthese von Polythionsäure-Estern wird in Kürze berichtet.

⁵ H. STAMM u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 413 [1939]; H. STAMM, W. MAGERS u. M. GOEHRING, Z. anorg. allg.

Chem. **244**, 184 [1940]; H. STAMM, M. GOEHRING u. U. FELDMANN, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 226 [1942]; H. STAMM u. M. GOEHRING, Chem. Ber. **76**, 737, 1226 [1943]; M. GOEHRING u. U. FELDMANN, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 223 [1948].

⁶ K. NAUSED, Dissertation, Köln 1957.

** Die Trithionsäure läßt sich nach diesem Verfahren nicht rein darstellen, da stets auch Thioschwefelsäure entsteht.

⁷ F. H. POLLARD, Brit. med. Bull. **10**, 187 [1954]; J. chem. Soc. [London] **1955**, 4337.

⁸ M. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 141, 150, 175, 193 [1957].