

302. Paul Behrend: Ueber eine bequeme Darstellung von Sulfurylchlorid $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$.

(Eingegangen am 21. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die mannigfaltigen Analogien, welche zwischen Carbonsäuren und Sulfonsäuren herrschen, lassen die Untersuchung, ob sich auch zwischen Carbamiden und Sulfamiden ähnliche Analogien wiederfinden, besonders interessant erscheinen. Hierzu scheint es vor Allem wichtig, eine bequeme Methode aufzufinden, das Sulfurylchlorid $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$, als den dem Chlorkohlenoxyd entsprechenden Körper, in grösserer Menge darzustellen, da die bis jetzt von Regnault¹⁾, Carius²⁾ und Gustavson³⁾ angegebenen Methoden entweder nur kleine Mengen dieses Körpers ergeben oder in ihrer Ausführung ziemlich umständlich sind.

Auf Veranlassung des Hrn. Keil studirte ich eine von Hrn. Williamson⁴⁾ kurz angegebene Beobachtung, wonach sich bei fortgesetzter Destillation von Sulfuryloxychlorid ($\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}$) kleine Mengen von Sulfurylchlorid als Zersetzungsprodukt zeigen sollen.

Ich erhitzte daher reines Sulfuryloxychlorid, welches durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff erhalten war, längere Zeit in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, konnte jedoch kaum eine Zersetzung constatiren; wohl aber erzielte ich über Erwarten günstige Resultate, als ich Sulfuryloxychlorid in zugeschmolzenen Röhren 12—14 Stunden im Paraffinbade auf $170\text{—}180^\circ$ erhitzte und hierauf den Röhreninhalt aus dem Wasserbade abdestillirte. Es ging hierbei eine beträchtliche Menge einer leichtflüssigen, wasserhellen und äusserst stechend riechenden Substanz über. Meine Vermuthung, dass dies das reine Sulfurylchlorid sei, wurde sowohl durch den Siedepunkt, den ich nach einmaligem Rectificiren ganz constant bei 70° fand, als auch durch die Analyse bestätigt.

Chlor- und Schwefelbestimmung wurden nach den Methoden von Carius vorgenommen und ergaben folgende Resultate:

- I. 0.435 Grm. Substanz ergaben 0.92 Ag Cl oder 0.2276 Cl, d. i. 52.32 pCt. Cl.
- II. a) 0.563 Grm. Substanz ergaben 0.975 Ba SO_4 od. 0.1339 S, d. i. 23.78 pCt. S.
- b) 0.7255 Grm. Substanz ergaben 1.2607 Ba SO_4 od. 0.173 S, d. i. 23.86 pCt. S.

Die Formel $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ verlangt 52.59 pCt. Cl. und 23.70 pCt. S. Das spezifische Gewicht des Körpers bestimmte ich zu 1.661.

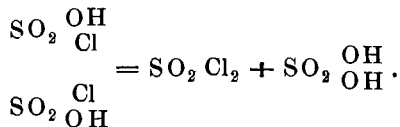
¹⁾ Journ. pr. Chem. 19, S. 234.

²⁾ Jahresber. d. Chem. 11, S. 93.

³⁾ Diese Ber. VI, S. 9.

⁴⁾ Journ. pr. Chem. 73, S. 73.

Der Zersetzungsprocess scheint demnach nach folgender Gleichung zu verlaufen:



Ich bin augenblicklich noch mit dem Studium des Verhaltens des auf diese so einfache Weise darzustellenden Sulfurylchlorids zu andern chemischen Verbindungen beschäftigt und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen, zunächst über die Einwirkung dieses Körpers auf Amide, vorlegen zu können.

Phys. chem. Labor. des Hrn. Prof. Wiedemann.

Leipzig, den 1. Juli 1875.

303. Emil Fischer: Ueber aromatische Hydrazinverbindungen.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium Strassburg.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in der ersten Mittheilung ¹⁾ erwähnte Bildungsweise der aromatischen Hydrazinbasen durch Zersetzung ihrer sulfonsauren Salze mit Salzsäure führte zu einer Darstellungsmethode, welche durch Anwendung von salpetrigsaurem Kali das lästige Arbeiten mit salpetriger Säure umgeht, die Isolirung der sulfonsauren Salze überflüssig macht und so die Gewinnung der Hydrazinverbindungen in beliebiger Menge auf bequeme und wenig kostspielige Weise ermöglicht.

Zu einem durch Eis abgekühlten Gemisch von 20 Th. Anilin, 80 Th. Wasser und 50 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1.19) werden 25 Th. käufliches KNO₂ langsam zugegeben und diese Flüssigkeit in eine abgekühlte Lösung von überschüssigem käuflichen Na₂SO₃ allmählich eingetragen, wobei ein grosser Theil des sich hierbei bildenden diazobenzolsulfonsauren Natrons in gelben, krystallinischen Flocken ausfällt.

Ist bei diesen Operationen für Abkühlung gesorgt, so kann man Mengen von 20—30 Gr. Anilin ohne besondere Vorsicht auf einmal verarbeiten.

Mehrere solcher Portionen werden jetzt vereinigt, mit HCl beinahe neutralisirt, mit Essigsäure schwach angesäuert, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung erwärmt und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt; die heiss abfiltrirte, farblose Lösung wird

¹⁾ Diese Berichte VIII, 593.