

## II.

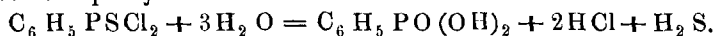
## 276. H. Köhler und A. Michaelis: Ueber Phosphenylsulfochlorid und Derivate.

(Eingegangen am 2. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Früher hat der eine<sup>1)</sup> von uns gezeigt, dass Phosphenylchlorid beim Erwärmen leicht Sauerstoff absorbiert. Es lag danach nahe, durch directe Addition auch das Sulfochlorid darzustellen. Schwefel löst sich in Phosphenylchlorid zunächst ohne Reaction leicht auf, beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkel und auf einmal erfolgt unter heftigen Aufkochen, bei grösseren Mengen unter Feuererscheinung Verbindung beider Substanzen. Bei nachfolgender Destillation geht bei 270° eine farblose Flüssigkeit über die wie die Analyse ergab, aus Phosphenylsulfochlorid  $C_6H_5PSCl_2$  bestand:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Cl	33.33	32.50	32.85
S	15.24	15.73.	

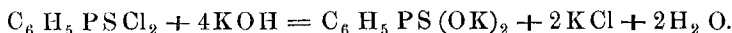
Das Sulfochlorid ist bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt destillirbar, wesshalb wir es später immer unter verminderten Druck destillirt haben. Es siedet bei 130<sup>mm</sup> Druck bei 205°. Die Eigenschaften des Chlorids entsprechen im Allgemeinen denen des Phosphorsulfochlorids. Es hat wie dieses in der Kälte einen aromatischen beim Erwärmen stehenden Geruch. Das spec. Gewicht ist 1.376 bei 13° C. Die Differenz der Siedepunkte des Phosphenylsulfo- und Oxychlorids 270—258 = 12 ist genau dieselbe wie die zwischen Phosphorsulfo und Oxychlorid 122—110 = 12°. Das Phosphenylsulfochlorid raucht an der Luft nur schwach und wird vom Wasser erst bei längerem Kochen zersetzt. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bildet sich dabei Phosphenylsäure:



Von concentrirter Kalilauge wird es unter heftiger Reaction zersetzt, von verdünnter erst beim Erhitzen am Rückflusskühler. Bekanntlich bildet sich beim Erhitzen von Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge ein Salz  $PS(O\text{Na})_3$ , welches mit Säuren unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff und geringen Mengen von freiem Schwefel und phosphoriger Säure zerfällt. Ein analoges Salz scheint sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf Phosphenylsulfochlorid zu bilden. Nach erfolgter Reaction wurde das ganze auf dem Wasserbade fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Unter Zurücklassung von Chlorkalium ging dann das gebildete phosphorhaltige Salz in Lösung und krystallisirte beim Verdampfen desselben in feinen Nadeln aus. Die alkoholische Lösung

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, S. 818.

nahm übrigens bei stärkerer Concentration einen merkaptanartigen Geruch an, ein Beweis, dass auch Alkohol das Salz nicht ganz unverändert lässt. Die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung scheidet bei Säurezusatz freien Schwefel ab. Schwefelalkali bildet sich wenn man die der Gleichung:



entsprechende Menge von Kalihydrat anwendet, nicht.

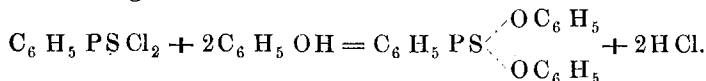
Versetzt man die stark mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit essigsäurem Blei so entsteht ein weisser Niederschlag der beim Kochen unter Bildung von Schwefelblei sich schwärzt. Suspendirt man das ausgewaschene Salz in Wasser, fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und verdunstet das Filtrat, so hinterbleibt ein Gemenge von Phosphenylsäure und phosphenylier Säure. Alles dies spricht dafür, dass sich bei Einwirkung von Kalihydrat auf das Sulfochlorid ein Salz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}(\text{KO})_2$  bildet, welches mit Säuren unter Bildung von Phosphenylsäure und Schwefelwasserstoff einerseits und phosphenylier Säure und Schwefel andererseits zerfällt. Daneben geht jedoch auch noch eine andere tief greifende Reaction vor sich, da, wenn auch nur in geringer Menge ein bei  $70^\circ$  schmelzender Kohlenwasserstoff entsteht, der vielleicht Diphenyl ist.

In Alkohol löst sich das Phosphenylsulfochlorid unter Wärmeentwicklung auf und aus dieser Lösung fällt durch Wasser der entsprechende Aether  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  als farbloses oder schwach gelbes Oel aus. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Filtriren ergab die Analyse:

	Berechnet.	Gefunden.
C	52.17	52.63
H	6.51	6.37

Der Aether ist von schwach aromatischen, an Terpinöl erinnernden Geruch und zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung merkaptanartiger Produkte. In Wasser ist er unlöslich und wird nicht davon zersetzt.

Durch Einwirkung von Phosphenylsulfochlorid auf Phenol wird der Phenyläther als dicke, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten:



Dieser Aether wird noch genauer untersucht.

Carlsruhe, 27. Juni 1876.