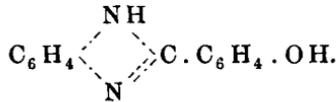
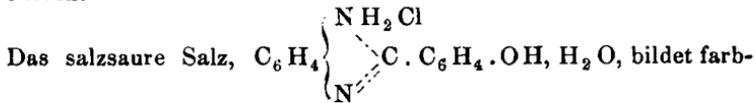


Säure, deren Lösung mit Eisenchloridlösung eine braune Färbung giebt.

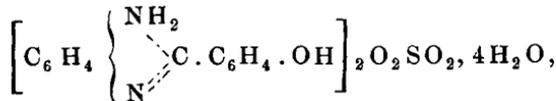
Wird das Salicylorthonitrilid mit Wasserstoff im Entstehungszustand behandelt, so entsteht hauptsächlich eine Anhydroverbindung



Dieselbe wird durch Destillation gereinigt und bildet dann farblose, bei 222.5° C. schmelzende Nadeln, die in Aether und Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Wasser kaum löslich sind. Die Base giebt Salze mit Säuren.



Das schwefelsaure Salz,



krystallisirt in farblosen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Göttingen, im Februar 1880.

125. H. Köhler: Ueber eine neue Synthese des Phosphenylsulfchlorids.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 4. März 1880; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

A. Michaelis und ich ¹⁾ haben schon früher gezeigt, dass die Affinität des Phosphors zum Schwefel sehr viel grösser wird, wenn im Phosphorchlorür, PCl_3 , ein Chloratom durch den Benzolrest C_6H_5 vertreten ist. Während sich nach Henry ²⁾ der Schwefel nicht mit siedendem Phosphorchlorür vereinigt, sondern erst beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° unter Bildung des Sulfochlorids PCl_2S aufgenommen wird, verbindet sich auch nur schwach erwärmtes Phosphenylchlorid mit explosiver Heftigkeit mit demselben, indem das Sulfochlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2\text{S}$ gebildet wird. Die Heftigkeit der Reaction veranlasst sogar eine theilweise Zerstörung der gebildeten Verbindung. Es ist mir jetzt gelungen, eine Darstellungsmethode für diese Substanz

¹⁾ Diese Berichte IX, 1053 und meine Inaugural-Dissertation „Ueber Derivate des Phosphenylchlorids etc.“, Tübingen 1877.

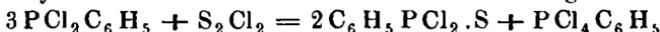
²⁾ Diese Berichte II, 638.

zu finden, die bei richtig geleiteter Operation eine fast quantitative Ausbeute liefert.

Früher schon hatte A. Michaelis ¹⁾ beobachtet, dass beim Erhitzen von Phosphorchlorür mit Einfachchlorschwefel, $S_2 Cl_2$, im zugeschmolzenen Rohr auf 160^0 nach der Gleichung:



Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentachlorid gebildet werden. Eine ähnliche Reaction liess sich auch für das Phosphenylchlorid vorhersehen. Schon ein vorläufiger Versuch hatte gezeigt, dass der Chlorschwefel unter bedeutender Wärmeentwicklung auf das Phosphenylchlorid einwirkt, und dass hierbei der charakteristische Geruch des Phosphenylsulfochlorids auftritt. Gemäss der Gleichung:



waren auf 20 g Phosphenylchlorid 5 g Chlorschwefel erforderlich. Beide Substanzen wurden in der Weise auf einander einwirken lassen, dass ich das Phosphenylchlorid in ein Kölbchen mit Rückflusskühler brachte, und den Chlorschwefel mit Hülfe eines Tropftrichters langsam hinzufliessen liess. Jeder Tropfen verursacht Zischen und bedeutende Erhitzung, die sich bei zu rascher Operation sogar bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit steigern kann. Eine Verkohlung findet dabei nicht statt; die Flüssigkeit nimmt eine blassrothe Farbe an. Nach erfolgter Einwirkung setzt man das Kölbchen mit seinem Inhalt einer Kältemischung von Glaubersalz und Salzsäure aus, und erhält dabei eine blassgelbe, krystallinische Ausscheidung von Phosphenyltetrachlorid, von der man die Flüssigkeit durch vorsichtiges Abgiessen leicht trennen kann. Sie wird dann zur Entfernung von noch anhaftendem Phosphenylchlorid, Phosphenyltetrachlorid oder Chlorschwefel mit Wasser geschüttelt, getrocknet und rectificirt. Siedepunkt (270^0), Geruch und Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Kalilauge charakterisiren die Flüssigkeit leicht als Phosphenylsulfochlorid. Die Ausbeute ist, wie gesagt, eine fast quantitative, wesshalb diese Synthese als Darstellungsmethode für Phosphenylsulfochlorid sehr zu empfehlen ist.

Auch bei dieser Reaction äussert sich wieder der bedeutsame Einfluss, den die Phenylgruppe auf die Affinität des Schwefels zum Phosphor ausübt. Während die Einwirkung des Chlorschwefels auf Phosphorchlorür nur bei hoher Temperatur und unter Anwendung von Druck stattfindet, geschieht die Umsetzung desselben mit dem Phosphenylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Delft, am 3. März 1880.

¹⁾ Gmelin-Kraut, VI. Aufl. II. 1. 401.