

### 345. P. Köchlin und K. Heumann: Reaktionen des Sulfurylchlorids.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die früher<sup>1)</sup> von uns beschriebenen Reaktionen der Chlorsulfosäure zeigten, dass das Chlor leicht durch manche Metalloide und Metalle weggenommen werden kann. In ähnlicher Weise wurde nun auch das Verhalten des Sulfurylchlorids geprüft.

#### Sulfurylchlorid und Phosphor.

Mit gelbem Phosphor tritt selbst beim Erwärmen nur schwache Reaktion ein, auf rothen, wohlgetrockneten Phosphor dagegen wirkt das Sulfurylchlorid wohl des vermehrten Contactes halber schon in der Kälte ansserordentlich lebhaft; es entweichen Ströme von Schwefeldioxyd, indess sich direkt Phosphortrichlorid bildete. Der Gleichung



entsprechend, liessen wir auf 20 g rothen Phosphor, der sich in einem Kölbchen mit Rückflusskühler befand, 100 g Sulfurylchlorid aus einem Scheidetrichter zufließen. Phosphor musste im Ueberschuss sein, damit alles Sulfurylchlorid verbraucht würde, denn der Siedepunkt des letztern liegt so nahe an dem des erwarteten Productes, dass eine völlige Trennung durch fraktionirte Destillation unmöglich gewesen wäre. Zum Schluss wurde noch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, was allerdings bei der Leichtflüchtigkeit der Substanz einen erheblichen Verlust zur Folge hatte. Beim Abdestilliren resultirten 44 g (statt 67 g) eines Productes, das sich bereits als vollkommen schwefelfrei erwies. Bei einer zweiten Destillation ging alles beim constanten Siedepunkt 75° über. Eine Analyse der Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	77.37	77.45 pCt.

Die oben angegebene Gleichung stellt daher den Verlauf des Processes wohl richtig dar.

#### Sulfurylchlorid und Arsen.

50 g gepulverten Arsens wurden mit 135 g Sulfurylchlorid [2 Atome As und 3 SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] übergossen. Schon in der Kälte trat Reaktion ein, die jedoch durch Kochen am Rückflusskühler unterstützt wurde. Als die Entwicklung der schwefligen Säure aufhörte, wurden durch Destillation 100 g (statt 121) rohes Arsenrichlorid erhalten. 5 g Arsenmetall blieben unverändert zurück, 1 g wurde als As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wiederge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 416.

wonnen. Ueber gepulvertem Arsen rektificirt zeigte das Produkt den Siedepunkt 130°.

Die Resultate zweier Analysen sind:

	Gefunden	Berechnet
I. Cl	58.85	58.67 pCt.
II. Cl	58.78	— »

### Sulfurylchlorid und Antimon.

Bei Antimon war die Reaktion schon in der Kälte sehr lebhaft. Obigen Verhältnissen analog sollten auf 60.6 g Antimonpulver 101 g Sulfurylchlorid wirken und daraus 114 g Antimontrichlorid resultiren. Erhalten wurden nur 100 g einer Antimonbutter, die bei 213° übergang und einen Schmelzpunkt von 70° zeigte. 6—7 g Antimon waren unangegriffen, was hier gerade wie in den entsprechenden vorigen Fällen dadurch zu erklären ist, dass sich bei der lebhaften Reaktion trotz Kühlung etwas von dem ja schon bei 70° siedenden Agens verflüchtigt hat. Zum Zwecke der Analyse wurde das Produkt durch Destillation über Antimon gereinigt.

	Gefunden	Theorie für SbCl <sub>3</sub>
Sb (als Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> bestimmt)	53.40	53.40 pCt.

Während Sulfurylhydroxylchlorid auf Zinn äusserst lebhaft reagirt und die Ausbeute beinahe quantitativ ist, wirkt Sulfurylchlorid auf dasselbe nur schwierig ein. A priori erwarteten wir einen glatten Verlauf des Processes nach der Gleichung:



Durch zwölfstündiges Kochen von 47 g Zinn mit 107 g Sulfurylchlorid am Rückflusskühler bildeten sich aber nur 12 g Zinntetrachlorid, welches den Siedepunkt 112.5° zeigte und auf qualitativem Wege identificirt wurde.

Auch auf Natrium, das in feine Scheibchen zerschnitten mit Sulfurylchlorid zusammengebracht wurde, reagirt letzteres nur schwach. Es entweicht etwas Schwefligsäuregas, allein die Metallstücke incrustiren sich so schnell mit Kochsalz, dass bald jede weitere Reaktion verhindert ist.

Kohle und Schwefel wirken auf Sulfurylchlorid selbst bei dem Siedepunkt des letzteren nicht ein, während Chlorsulfosäure von beiden Elementen zersetzt wird.

Aehnlich wie Sulfurylhydroxylchlorid aromatische Säuren in Säurechlorid überzuführen vermag, bewirkt auch Sulfurylchlorid den Austausch von Hydroxylgruppen gegen Chlor. Dass Aethylalkohol und

Sulfurylchlorid neutralen Schwefelsäureäther liefert, wurde schon durch Behrend<sup>1)</sup> nachgewiesen, aber es gelang uns auch, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf benzoösaures Natrium das Chlorid der Benzoösäure zu erhalten; doch entstand selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Sulfurylchlorid stets auch Benzoösäureanhydrid. 20 g Natriumbenzoat und 50 g Sulfurylchlorid lieferten nach stürmischer Reaktion 10 g Benzoylchlorid. Dasselbe wurde durch den Siedepunkt (112°) sowie durch sein Verhalten zu Wasser und Ammoniak identificirt. Die erhaltene Benzoösäure zeigte den Schmelzpunkt 120°, das Amid schmolz bei 125°.

Aus dem Destillationsrückstand wurde Benzoösäureanhydrid durch Alkohol ausgezogen; aus diesem krystallisirte es in bei 42° schmelzenden Nadeln.

Sulfurylchlorid wirkt also dem Sulfurylhydroxylchlorid analog nicht nur chlorirend auf Sb, P, As u. s. w., sondern es vermag auch, z. B. Benzoösäure gegenüber, ähnlich dem Phosphorpentachlorid die Bildung eines Säurechlorids herbeizuführen.

Die kräftig chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids kann als Beweis für seine leichte Spaltbarkeit in schweflige Säure und Chlor angesehen werden, da sich jedoch jene Verbindung nach E. Dubois<sup>2)</sup> selbst bei 240° noch nicht zersetzen soll, so sahen wir uns veranlasst, die Dissociation des Sulfurylchlorids bei höherer Temperatur experimentell zu constatiren. Im Anschluss hieran wurden auch durch besondere Versuche und durch Dampfdichtebestimmungen die Dissociationserscheinungen des Sulfurylhydroxylchlorids, Pyrosulfurylchlorids und des Thionylchlorids geprüft. Ueber diese fast abgeschlossene Arbeit werden wir demnächst berichten.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

### 346. E. Salkowski: Ueber die Aldehydreaktion mit ammoniakalischer Silberlösung.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Mit Rücksicht auf die Mittheilung von Tollens über obigen Gegenstand in diesem Heft der Berichte, sowie die früheren desselben Autors<sup>3)</sup> erlaube ich mir, auf eine Notiz hinzuweisen, die ich in der Zeitschrift für physiologische Chemie<sup>4)</sup> veröffentlicht habe, da ihr Inhalt

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1334.

<sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. helg. 42, 126.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 1950.

<sup>4)</sup> Bd. 4 (1880), S. 133.