

durch Schwefelsäure eine dem Thiophen analog wirkende Beimengung entzogen, welche ich versuchen will, nach der zur Isolirung des Thiophens angewandten Methode rein darzustellen.

Das reinste Theertoluol enthält in der That, wie nach dem Mitgetheilten zu erwarten war, etwas Schwefel. Schüttelt man es aber mit concentrirter Schwefelsäure, wäscht es dann mit Wasser und Alkalien und destillirt es, so ist es schwefelfrei.

Es scheint somit im Theer neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen eine bisher übersehene Reihe von Substanzen enthalten zu sein, deren erstes Glied das Thiophen ist, und deren Angehörige in ihren Eigenschaften den einzelnen Gliedern der Benzolreihe gleichen. In wie weit solche sich auch im Theer in den höher methyilirten Homologen des Benzols finden, muss erst durch Versuche ermittelt werden.

Zürich, Juni 1883.

### 317. K. Heumann und P. Köchlin: Beiträge zur Kenntniss des Thionylchlorids und Pyrosulfurylchlorids.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Im Anschluss an früher mitgetheilte Untersuchungen über Reaktionen der Chloride der Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure mögen hier zunächst noch einige Notizen über Reaktionen des Chlorids der schwefligen Säure folgen.

Das Thionylchlorid,  $\text{SOCl}_2$ , wird durch sein Verhalten zu Alkoholen bekanntlich als ein Säurechlorid charakterisirt, denn Carius<sup>1)</sup> erhielt bei dieser Reaktion die neutralen Aether der schwefligen Säure; mit Ammoniak dagegen bildet sich nach Michaelis<sup>2)</sup> nicht ein Thionylamid,  $\text{SONH}_2$ , sondern Schwefelstickstoff, und Böttinger<sup>3)</sup> erhielt bei Behandlung von Anilin mit Thionylchlorid nur salzsaures Anilin.

Durch die Resultate veranlasst, welche wir bei der Einwirkung der Chloride der Schwefelsäure auf leicht Chlor aufnehmende Körper erhalten hatten, prüften wir zunächst das Verhalten des Thionylchlorids in dieser Richtung.

Auf gepulvertes Antimon wirkt Thionylchlorid schon in der Kälte unter Bildung von Antimontrichlorid ein. Der Gleichung,  $3\text{Sb}_2 + 6\text{SOCl}_2 = 4\text{SbCl}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2$ , entsprechend, liessen

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Bd. III, 93.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1870, 460.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XI, 1407.

wir 60 g Thionylchlorid auf ebenso viel Antimon tropfen und erhitzten schliesslich zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit am Rückflusskühler. Als kein Schwefeldioxyd mehr entwich, wurde abdestillirt und bei nochmaliger Rectifikation 50 g (statt 75 g) reines Antimontrichlorid (Schmelzpunkt  $72^{\circ}$ , Siedepunkt  $210^{\circ}$ ) erhalten. Aus dem vom Chlorantimon durch stärkeres Erhitzen befreiten Rückstande liessen sich durch Natriumhydrosulfidlösung 10 g Schwefelantimon ausziehen, während 25 g Antimon unverändert hinterblieben. Ein bedeutender Theil des Thionylchlorids hatte sich also seiner grossen Flüchtigkeit halber der Reaktion entzogen und war vom entweichenden Schwefligsäuregas durch den Kühler mitgerissen worden. Immerhin wird sich die Reaktion durch obige Gleichung wohl richtig ausdrücken lassen.

Das Verhalten des Thionylchlorids zu aromatischen Kohlenwasserstoffen hat Böttinger bereits untersucht, ohne jedoch definirbare Produkte erhalten zu können; wir bedienten uns deshalb, um die Reaktion zu einer glatter verlaufenden zu machen, nicht der Kohlenwasserstoffe selbst, sondern ihrer Quecksilberderivate.

Thionylchlorid wirkt auf Quecksilberdiphenyl beim Erwärmen sehr energisch ein, so dass bei etwas unvorsichtigem Erhitzen gleich weitgehende Zersetzung stattfindet. 9 g Quecksilberdiphenyl wurden mit etwas überschüssigem Thionylchlorid bis zum Eintritt der Reaktion vorsichtig erwärmt und schliesslich eine schwachgelbliche Masse erhalten, aus welcher sich durch Zusatz von Wasser weisse schuppige Kryställchen isoliren liessen, die nach dem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt  $245^{\circ}$  zeigten und bei langsamem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden konnten. Ammoniak und Schwefelammonium veränderten die Krystalle nicht, welche sich somit als frei von anorganischen Quecksilberverbindungen erwiesen; beim Glühen mit Kalk destillirte jedoch Quecksilber und im Rückstand konnte Chlor nachgewiesen werden. Mit rauchender Salpetersäure behandelt lieferte die Substanz Nitrobenzol. Es war also offenbar Quecksilbermonophenylchlorid entstanden und zwar wurden 7.7 g statt 7.9 g, also fast die theoretische Menge erhalten.

Zum Zweck einer Quecksilberbestimmung wurde die Verbindung mit reinem Kalk gemengt, in einer Verbrennungsröhre geglüht und das dabei destillirende Quecksilber unter Wasser aufgefangen.

0.6377 g Substanz gaben 0.4054 g Quecksilber oder 63.5 pCt., während die Formel  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$  64.0 pCt. verlangt.

Neben dem Quecksilbermonophenylchlorid wurde noch eine kleine Menge eines schwefelhaltigen Oeles erhalten, das später erstarrte. Dasselbe gab mit concentrirter Schwefelsäure prachtvolle Blaufärbung, wurde indess nicht weiter untersucht.

Anders verlief die Reaktion des Thionylchlorids auf Quecksilberdinaphtyl. 10 g des letzteren wurden unter Kühlung mit überschüssigem (20 g) Thionylchlorid vermischt und die Masse nach Beendigung der stürmischen Reaktion mit Wasser versetzt. Es schied sich ein Oel aus, das nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Aether erstarrte. Bei der Destillation ging der grösste Theil der Substanz bei 256° über und erstarrte in der Vorlage; der höher siedende Antheil bildete ein schwefelhaltiges Oel, das wegen der zu geringen Quantität nicht näher untersucht werden konnte. Jene feste Masse erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als chlorhaltig, aber schwefelfrei; der Schmelzpunkt 60°, sowie der erwähnte Siedepunkt zeugen dafür, dass das von Rimarenko beschriebene  $\beta$ -Chlornaphtalin entstanden war. Im wässrigen Auszug des Reaktionsproduktes fand sich die ganze Quecksilbermenge des angewandten Quecksilberdinaphtyls als Chlorid gelöst (5.8 g statt 5.9 g).

Auch das Verhalten des Thionylchlorids zu einigen organischen Säuren wurde geprüft.

Buttersäure (10 g) reagirte mit überschüssigem Thionylchlorid sofort unter Erhitzung. Durch Destillation wurden 6 g Butyrylchlorid erhalten und durch den Siedepunkt und den Schmelzpunkt des daraus dargestellten Butyrylamids (112°) identificirt.

Benzoësäure (10 g) und Thionylchlorid lieferten beim Erhitzen am Rückflusskühler ausser Schwefligsäuregas und Chlorwasserstoff, welche in Strömen entwichen, 10 g, also fast die theoretische Menge reinen Benzoylchlorids, welches ebenfalls durch den Siedepunkt (199°) und den Schmelzpunkt seines Amids (125°) als solches erkannt wurde.

Zimmtsäure ergab bei analoger Behandlung Cinnamylchlorid.

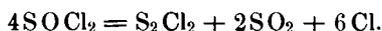
Paratoluolsulfosaures Natrium (15 g), als Repräsentant der Salze organischer Sulfonsäuren, mit der nöthigen Menge Thionylchlorid am Rückflusskühler erhitzt, lieferte Paratoluolsulfochlorid (10 g), welches sich bei Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt ausschied und ebenfalls durch seinen Schmelzpunkt und denjenigen des Amids charakterisirt wurde.

Aus diesen Reaktionen ergibt sich, dass das Thionylchlorid ebenso wie die Chloride der Schwefelsäure sein Chlor abzugeben vermag und zwar sowohl indem es direkt chlorirend wirkt, als auch analog den übrigen Säurechloriden sein Chlor für die Hydroxylgruppe an Säuren austauscht. Im letzteren Fall zertfällt jedoch die vielleicht zuerst entstehende Verbindung  $\text{OS} \cdot \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{O} \end{array} \text{H}$ , das erste Chlorid einer symmetrischen schwefligen Säure, sofort in Schwefligsäure-Anhydrid und Salzsäure.

## Verhalten des Thionylchlorids bei höherer Temperatur.

Die vielfache Analogie, welche die Reaktionen des Chlorthionyls mit denjenigen der Chloride der Schwefelsäure zeigten, liess erwarten, dass auch Temperaturerhöhung das Thionylchlorid leicht zu spalten vermöge.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine grössere Menge Thionylchloriddampf durch eine auf Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre geleitet. Die entstandenen Gase hatten zuerst einen langen Kühler mit Vorlage und dann eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre zu passiren. Alsbald füllte sich der ganze Apparat mit grünem Chlorgas, welches bei seinem Austritt Jodkaliumpapier sofort tief bräunte; das Bleisuperoxyd war durch gebildetes Schwefligsäuregas in weisses Bleisulfat überführt worden und in der Vorlage hatte sich Chlorschwefel condensirt, der durch sein Verhalten zu Wasser und durch den charakteristischen Geruch als solcher erkannt wurde. Die Wärme hatte folglich ein Zerfallen des Thionylchlorids in Chlor, Schwefligsäure und  $S_2Cl_2$  bewirkt, wohl nach der Gleichung:



Die Dampfdichte des Thionylchlorids wurde unter Anwendung trockner Luft nach der V. Meyer'schen Luftverdrängungsmethode im Wasserdampf ( $99^{\circ}$ ), Brombenzoldampf ( $154^{\circ}$ ) und im Schwefeldampf ( $442^{\circ}$ ) bestimmt.

I. Im Wasserdampf ( $99^{\circ}$ ).

0.0609 g Substanz gaben 13.6 ccm Vol.

$B = 725$  mm;  $t^{\circ} = 18^{\circ}$ ;  $t^{\circ} = 17^{\circ}$ .

Gef.  $D = 3.95$ .                      Theorie für  $SOCl_2 = 4.11$ .

II. Im Brombenzoldampf ( $154^{\circ}$ ).

0.0616 g Substanz gaben 14.25 ccm Vol.

$B = 718.5$  mm;  $t^{\circ} = 17.5^{\circ}$ ;  $t^{\circ} = 15.5^{\circ}$ .

Gef.  $D = 3.81$ .

Die Dampfdichte des Thionylchlorids ist bei diesen Temperaturen demnach als normal anzusehen.

III. Im Schwefeldampf ( $442^{\circ}$ ).

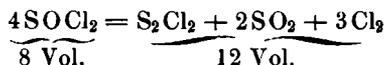
0.0577 g Substanz gaben 19.25 ccm Vol.

$B = 718.5$  mm;  $t^{\circ} = 21^{\circ}$ ;  $t^{\circ} = 16^{\circ}$ .

$D = 2.65$ .                      Berechnet für  $\frac{2}{3} SOCl_2 : D = 2.74$ .

Während die Versuche I. und II. schon nach 1 Minute beendet waren, dauerte bei Versuch III. der Luftaustritt etwa 10 Minuten, was in Anbetracht des bei so hoher Temperatur äusserst rasch erfolgenden Verdampfens des Thionylchlorids (Siedep.  $78^{\circ}$ ) mit Sicherheit Zer-

setzung anzeigt. In der That verlangt die in Folge direkter Beobachtung der Zersetzungsprodukte oben aufgestellte Zersetzungsgleichung, dass die Dichte der gebildeten Gase und Dämpfe  $\frac{2}{3}$  der Dichte des unzersetzt gedachten Thionylchloriddampfes beträgt, denn



Das Thionylchlorid zeigt also noch bei  $154^\circ$  normale Dampfdichte, zerfällt aber bei der Temperatur des siedenden Schwefels ( $442^\circ$ ) glatt in Chlorschwefel, Chlor und Schwefeldioxyd, ein Verhalten, welches auch im Einklange steht mit den von Böttinger<sup>1)</sup> gelegentlich der Einwirkung des Thionylchlorids auf Anilin beobachteten Reaktionen.

Wir benutzen diese Gelegenheit zur Erwiderung der vor Kurzem erschienenen Mittheilung des Hrn. Konowalow über Pyrosulfurylchlorid.

Unsere schon im verflossenen Herbst ausgeführte Untersuchung hatte im Gegensatz zu Ogier's Behauptung, die Dampfdichte des Pyrosulfurylchlorids betrage im normalen Zustande zwischen  $166^\circ$  und  $442^\circ$  die Hälfte der theoretischen, ergeben, dass auch für das Pyrosulfurylchlorid das Avogadro'sche Gesetz seine Gültigkeit behält, da wir bei  $184^\circ$  und  $212^\circ$  weit höhere, der normalen Dichte näherkommende Zahlen erhielten, während bei der Temperatur des siedenden Schwefels ( $442^\circ$ ) eine vollkommene Spaltung jenes Körpers beobachtet wurde.

Die von Hrn. Konowalow mittlerweile publicirten Zahlen nähern sich noch mehr als die unsrigen der normalen Dampfdichte und es darf daher die eigentliche Frage, ob bei niederen Temperaturen die bei Pyrosulfurylchlorid gefundene Dampfdichte dem Avogadro'schen Gesetz widerspricht oder nicht, wohl als entschieden betrachtet werden. Dass Hr. Konowalow noch etwas höhere Zahlen erhielt als wir, ist von geringerer Bedeutung.

Seiner letzten Mittheilung zufolge ist es ihm gelungen, aus Chlorsulfonsäure (aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorwasserstoff dargestellt) und Phosphorpenoxyd ein Pyrosulfurylchlorid zu gewinnen, welches bei abermaliger Destillation über Phosphorpenoxyd zwischen  $152$  und  $153^\circ$  destillirte und die Dampfdichte 7.1 statt 7.4 zeigte. Dieser schon früher von uns ausgeführte Versuch wurde neuerdings von Hrn. Billitz und dem Einen von uns wiederholt, aber trotzdem statt der Chlorsulfonsäure das reine, zu unseren früheren Dampfdichtebestimmungen verwendete Pyrosulfurylchlorid benutzt und 4 Mal über frischem

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1407.

Phosphorpentoxyd destillirt wurde, so gelang es nicht, den Siedepunkt des Produkts über  $147^{\circ}$  zu treiben (Geissler'sches Normalthermometer; Barometerstand 710 mm), während Hr. Konowalow den Siedepunkt seines Pyrosulfurylchlorids zu  $153^{\circ}$  (corrigirt?) angab.

Der Siedepunkt stieg jedoch sofort, als etwas asbestartiges sog. Schwefelsäureanhydrid (welches nach Weber stets wasserhaltig ist) zugefügt wurde. Anfangs ging bei niederen Siedetemperaturen unverändertes Anhydrid, sowie ein Gemisch desselben mit Pyrosulfurylchlorid über, aber ein nicht unbedeutender Antheil der Flüssigkeit destillirte erst über  $150^{\circ}$ . Da das angewandte Schwefelsäureanhydrid sicher eine Spur Wasser- resp. Schwefelsäure enthielt, so mag wohl letztere die Ursache des erhöhten Siedepunktes gewesen sein.

Dass ein Pyrosulfurylchlorid, welches eine Spur Schwefelsäure enthält, eine etwas höhere Dampfdichte zeigen muss, wie ein von dieser Verunreinigung freies Produkt, ist selbstverständlich, da Schwefelsäure bei den angewandten Temperaturen ( $184-210^{\circ}$ ) sehr geringe Dampfspannung zeigt. Ob es andererseits Hrn. Konowalow gelungen ist, aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorschwefel ein von Schwefelsäureanhydrid völlig freies Pyrosulfurylchlorid zu erhalten, ist auch nicht erwiesen; es scheint vielmehr nicht ganz unwahrscheinlich, dass die von jenem Chemiker angegebenen Siedepunkt  $152-153^{\circ}$  besitzende Fraktion (51 g) noch einen Gehalt an Schwefelsäureanhydrid enthalten konnte, da sie nur durch 9 g eines Zwischenproduktes, wie Hr. Konowalow selbst angiebt, von der etwa zur Hälfte aus Schwefelsäureanhydridkrystallen bestehenden ersten Fraktion (50g) getrennt war.

Dass ein Pyrosulfurylchlorid, welches Schwefelsäureanhydrid enthält, bei Zutritt von feuchter Luft — und beim Füllen des Dampfdichtebestimmungsgefässes wird auch Hr. Konowalow die Berührung der Substanz mit der Luft nicht ganz vermieden haben — sofort etwas schwefelsäurehaltig wird, ist leicht erklärlich, wenn man die ausserordentliche Begierde des Schwefeltrioxyds, Wasser anzuziehen, berücksichtigt, gegen welche die geringe Neigung des selbst unter Wasser lange Zeit unzersetzt bleibenden Pyrosulfurylchlorids weit weniger zu fürchten ist.

Wir sind daher der Ansicht, dass die von uns erhaltenen, etwas niedrigeren Dampfdichtezahlen nicht, wie Hr. Konowalow meint, dadurch veranlasst sind, dass das von uns verwendete, unmittelbar zuvor über Phosphorpentoxyd destillirte und nicht der feuchten Luft ausgesetzt gewesene Pyrosulfurylchlorid eine durch Analyse nicht nachweisbare Menge an Chlorsulfonsäure enthielt, sondern dass es frei von Schwefelsäure war, welche sich spurenweise gewiss mit grösster Leichtigkeit einem mit Schwefelsäureanhydridüberschuss dargestellten Produkte beimengt und sowohl den Siedepunkt als auch die Dampfdichte desselben erhöhen wird.

Die eigentliche Frage, ob das Pyrosulfurylchlorid dem Avogadro'schen Gesetz entgegen nur die Hälfte der theoretischen Dampfdichte zeigt, ist in übereinstimmender Weise von Hrn. Konowalow und von uns im negativen Sinne entschieden worden.

Zürich, chem. techn. Laborat. des Polytechnikums.

### 318. H. Roemer: Reduktionen in der Anthracenreihe.

#### V. Amidomethylantracenbihydrür.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Juni vom Verfasser.)

Wenn *m*-Amidoanthrachinon 1—1½ Stunden mit Jodwasserstoffsäure, vom specifischen Gewichte 1.7, und rothem Phosphor gekocht wird, so bildet sich, wie ich gezeigt habe<sup>1)</sup>, Anthracylamin, das Anilin der Anthracenreihe und zwar in nahezu theoretischer Menge; nur wenn kürzere Zeit gekocht wird erhält man ein Nebenprodukt, welches ich noch nicht näher untersucht habe, aber welches seinen Eigenschaften nach ein Amidoanthranol ist. Viel weniger leicht wird das andere von mir dargestellte Amidoanthrachinon, die Orthoverbindung<sup>2)</sup>, von Jodwasserstoffsäure angegriffen, wie mir ein Vorversuch zeigte, und noch schwieriger schliesslich das Amidomethylantrachinon, worauf ich schon in Gemeinschaft mit Hrn. W. Link hinwies. Es ist damals nichts über die Constitution dieser Verbindung, sowie des entsprechenden Oxymethylantrachinons erwähnt worden, ausser dass Letzteres, seinen Eigenschaften nach, mehr dem (*o*-)Erythrooxyanthrachinon als dem (*m*-)Oxyanthrachinon ähnlich sei; es sollte vorher mit dem von A. Baeyer und Drewsen<sup>3)</sup> aus Parakresol und Phtalsäureanhydrid dargestellten Erythrooxymethylantrachinon, in welchem also die Hydroxyl- und Methylgruppe die Stellung 1.4 annehmen, und mit dem es den wenigen Eigenschaften nach, die von demselben angegeben sind, Aehnlichkeit hat, verglichen werden.<sup>4)</sup> Allein ich habe diesen Körper nur in so geringer Menge erhalten, dass an eine genaue Feststellung des Schmelzpunktes, sowie an eine Analyse gar nicht zu denken war, und auch Baeyer und Drewsen führen weder Analyse noch Schmelzpunkt an. Ich muss daher vorläufig darauf verzichten, den Platz wenigstens der Hydroxylgruppe im Oxymethylantrachinon, resp. der Amidogruppe im Amidoanthrachinon festzustellen, indessen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 223.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1786.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 212, 346.

<sup>4)</sup> Von dem anderen noch bekannten, aus *o*-Kresol gewonnenen Oxymethylantrachinon. (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>:OH = 2:3). ist es total verschieden.