

Analyse: Berechnet für obige Formel:

Procente: S 22.54, Ba 24.12, Cl 12.50.
 Gef. » » 22.36, » 24.26, » 12.38.

Die Reaction der Schwefelsäure auf das Chlorthiophen verläuft also, wenn man von der directen Sulfonirung, die ein Theil desselben erleidet, absieht, ganz anders als in der Benzolreihe, wenn wir dort ausser der Sulfonirung, oder ohne dass directe Sulfonirung überhaupt beobachtet wird, andere charakterisirbare Producte bekommen. Beim Durol und Pentamethylbenzol z. B. werden durch die Schwefelsäure Methylgruppen, bei vielen Halogensubstitutionsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe die Halogenatome übertragen; es kann auch bei Halogenderivaten, wie der Eine von uns nachwies, nicht das Halogen, sondern eine Methylgruppe wandern (so liefert das Chlordurol Chlortrimethylbenzolsulfonsäure und Chlorpentamethylbenzol), niemals ist aber die Bildung eines Diphenylderivates beobachtet worden.

Bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorthiophen entsteht hauptsächlich Monochlordithiényl: das Chloratom eines Moleküles ist mit einem Wasserstoffatom eines anderen Moleküles ausgetreten.

Aehnlich kann auch die Bildung von Dithiénylderivaten bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf das Thiophen gedacht werden, wenn man die chlorirende Wirkung des Sulfurylchlorids berücksichtigt; möglich ist jedoch auch, dass hier das leicht Chlor abgebende Reagens Wasserstoff entzieht, also gewissermassen oxydierend wirkt.

553. A. Töhl: Eine neue Bildungsweise der Jodidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Da bei der Einwirkung der Schwefelsäure und des Schwefelsäurechlorhydrins auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe in den meisten Fällen eine Jod-Uebertragung oder Abscheidung stattfindet, habe ich auch das Verhalten derselben gegen Sulfurylchlorid untersucht. Letzteres wirkt wesentlich verschieden, je nachdem es unter Anwendung eines Verdünnungsmittels, oder ohne dieses, oder endlich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zur Reaction kommt.

Eine Art der Wirkung des Sulfurylchlorids auf jodirte aromatische Kohlenwasserstoffe möchte ich hier mittheilen.

Als ich überschüssiges Sulfurylchlorid zu einer Lösung von β -Jodnaphtalin in wasserfreiem Aether gab, beobachtete ich nach kurzer Zeit die Ausscheidung eines gelben, in schönen Nadeln krystallisirenden

Körpers. Nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit Aether zerfloss die zum Trocknen auf Fliesspapier gelegte Krystallmasse unter Aufschäumen zu einer in das Papier einziehenden braunen Flüssigkeit. Als ich den Versuch wiederholt hatte, beobachtete ich, dass unter Wasser die Krystalle sich längere Zeit hielten. Die bei der ersten Menge eingetretene plötzliche Zersetzung unter Salzsäure-Entwicklung schien mir ein Anzeichen dafür zu sein, dass ich es mit einem Jodidchlorid zu thun hätte. Diese Ansicht bestätigte sich, da die unter Wasser aufbewahrten Krystalle die betreffenden Reactionen zeigten, z. B. aus einer wässrigen Jodkaliumlösung Jod ausschieden. Das Sulfurylchlorid hatte sich also gespalten und das Jodnaphtalin das Chlor an das Jod angelagert.

Ich habe durch das Sulfurylchlorid in ätherischer Lösung (auch in Benzollösung) verschiedene jodirte Benzol-Kohlenwasserstoffe in die gut krystallisirenden Jodidchloride übergeführt, z. B. Jodbenzol, *p*-Jodtoluol, 1.3.4.-Jodmetaxylole und Jodmesitylene.

Als ich zur Darstellung des Benzoljodidchlorids diese Reaction mit berechneten, grösseren Mengen anstellen wollte, gelang sie zunächst nicht. Die Beobachtung nun, dass bei der Reaction im Kleinen die Bildung des Jodidchlorids vom Rande des Reagirglases ausging, legte die Vermuthung nahe, dass die Feuchtigkeit der Luft mitgewirkt habe.

In der That bestätigte sich diese Annahme, dass eine theilweise, wenn auch sehr geringfügige Zersetzung von Sulfurylchlorid durch Wasser die gewünschte Reaction einleitete, denn als ich zu dem vorhandenen Gemisch von Jodbenzol, Sulfurylchlorid und Aether, welches auch beim Erwärmen am Rückflusskühler nicht in Reaction trat, etwas Wasser hinzufügte, begann sofort die Krystallisation des Jodidchlorids von dem auf dem Boden befindlichen Wassertropfen ausgehend, und in kurzer Zeit war die ganze Lösung von den gelben Krystallen durchsetzt.

Bei mehreren anderen Versuchen musste ich gleichfalls erst die Reaction durch Wasserzusatz einleiten.

Die Ausbeuten an den nach dem Waschen mit Aether reinen Jodidchloriden sind ausserordentlich gut.

Das bei der Zersetzung einer Menge so dargestellten Benzoljodidchlorids gebildete Chlorjodbenzol lieferte auf die angegebene Weise ebenfalls ein Jodidchlorid.