

469. Franz Loth und A. Michaelis:

Ueber die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige organische Verbindungen¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Art der Einwirkung des Thionylchlorides auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium ist zuerst von Colby und Loughlin²⁾ festgestellt worden, indem dieselben zeigten, dass so die Sulfoxyde der Kohlenwasserstoffe, wie Thionylbenzol, $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Thionyltoluol, $\text{SO}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, u. s. w. entstehen. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenole erhielt dagegen Tassinari³⁾ Thioverbindungen, wie $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$, und ebenso bildet sich aus Dimethylanilin und Thionylchlorid nach Michaelis und Godchaux⁴⁾ Thiodimethylanilin, während das Monomethylanilin unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid Thionylmonomethylanilin liefert⁵⁾. Bei dieser verschiedenen Art der Einwirkung des Thionylchlorids schien es uns nicht uninteressant, das Verhalten desselben zu anderen Klassen organischer Verbindungen zu studiren. Wir haben als solche zunächst die Methyl- und Aethyläther des Phenols und der beiden Naphtole gewählt und auch einige orientirende Versuche mit Aldehyden und Ketonen angestellt.

1. Thionylchlorid und Anisol.

Thioanisol, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$.

Thionylchlorid wirkt auf Anisol selbst beim Kochen am Rückflusskühler nicht ein; erst auf Zusatz von Aluminiumchlorid erfolgt Reaction. Man verfährt am besten in folgender Weise: 25 g Anisol und 20 g Thionylchlorid werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nach und nach mit 10 g Aluminiumchlorid⁶⁾ in kleinen Stücken versetzt. Nach jedem Zusatz des letzteren tritt unter Entweichen von Salzsäure und schwefliger Säure heftige Reaction ein, welche durch Abkühlen mit Eiswasser gemildert wird. Die anfangs

¹⁾ Auszug aus der Inauguraldissertation des Hrn. Dr. Loth: Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol- und Naphtoläther sowie auf Ketone und Aldehyde, Rostock 1894.

²⁾ Diese Berichte 20, 1952; 23, 1845.

³⁾ Diese Berichte 23, Ref. 491.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 553.

⁵⁾ Diese Berichte 23, 3019.

⁶⁾ Es wurde bei diesen und den nachfolgenden Reactionen immer käufliches, sogen. französisches Aluminiumchlorid benutzt. Bei Anwendung des durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf erhitztes Aluminium dargestellten Chloraluminiums erfolgt so heftige Reaction, dass, wenn man nicht stark mit Aether verdünnt, nur zähe, harzige Massen entstehen.

gelbliche Farbe des Gemisches geht während der Reaction in Roth, Grün, schliesslich in Violet über und es resultirt zuletzt eine dickflüssige Masse. Man verdünnt dann mit wasserfreiem Aether, erhitzt noch einige Zeit (etwa $\frac{1}{2}$ Stunde) auf dem Wasserbade, wobei noch reichliche Mengen von Salzsäure und schwefliger Säure entweichen und giesst das Ganze nach dem Erkalten in kaltes Wasser, um das Aluminiumchlorid zu entfernen. Die abgehobene ätherische Flüssigkeit hinterlässt beim Abdestilliren aus dem Wasserbade ein dickes Oel, das beim Abkühlen und Reiben krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man weisse Blättchen, die sich bei der Analyse als Thioanisol $S(C_6H_4OCH_3)_2$ ergaben:

Analyse: Ber. Procente:	S 13.00,	C 68.29,	H 5.69.
Gef. » »	13.19,	13.24,	» 68.35, » 5.42.

Das Thioanisol schmilzt bei 46° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich.

Das Thionylchlorid hatte also in diesem Falle wie ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefeldioxyd ($2SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$ oder $= SCl_2 + SO_2 + Cl_2$) gewirkt. In der That konnte dasselbe Thioanisol auch leicht aus Chlorschwefel (und zwar sowohl aus S_2Cl_2 wie aus SCl_2) und Anisol erhalten werden. Auch durch Wechselwirkung von Quecksilberdianisyl und Thionylchlorid entstand nicht das unten beschriebene Thionylanisol, sondern nur die Thioverbindung.

Tetrabromthioanisol, $S(C_6H_2Br_2 \cdot OCH_3)_2$.

Erhitzt man ein Gemisch von *p*-Bromanisol (11 g) und Thionylchlorid (6 g), das mit Schwefelkohlenstoff (20 g) verdünnt ist, und fügt allmählich Aluminiumchlorid hinzu, so erfolgt unter Gasentwicklung Reaction. Giesst man nach Beendigung derselben das Ganze in Wasser und entfernt vom abgeschiedenen Oel den Schwefelkohlenstoff durch Destillation, so erhält man einen Rückstand, der durch Ausziehen mit heissem Alkohol derbe, rhomboëdrische Krystalle liefert, die nicht aus einem gebromten Thioanisol, sondern aus *p*-Bromchloranisol, $C_6H_3Br \cdot Cl(OCH_3)$, bestehen und bei 65° schmelzen. Das Thionylchlorid hatte hier also lediglich chlorirend gewirkt. Dagegen kann man ein Bromthioanisol leicht durch directes Bromiren des Thioanisols gewinnen. Man löst letztere Verbindung in Eisessig und fügt allmählich so lange Brom hinzu, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwindet, was anfangs unter Erwärmung stattfindet. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich dann die Bromverbindung in langen, zu Drusen vereinigten Nadeln ab, die aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt werden. Eine Brombestimmung ergab, dass ein Tetrabromthioanisol $S(C_6H_2Br_2OCH_3)_2$ vorlag.

Analyse: Ber. Procente: Br 57.15.
 Gef. » » 57.48.

Das Tetrabromthioanisol bildet farblose, bei 132° schmelzende Nadeln, die in Alkohol sehr schwer, in Benzol leicht löslich sind und besonders schön aus einem Gemisch beider krystallisiren.

Thionylanisol, $\text{SO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$.

Da sich das Thionylanisol nicht direct erhalten liess, haben wir versucht, dasselbe durch Oxydation der Thioverbindung darzustellen, in derselben Weise also wie Saytzev¹⁾ aus den Sulfiden der aliphatischen Reihe die Sulfoxyde erhielt. Dieser Weg führte in der That leicht zum Ziel. Zur Ausführung setzt man zu dem zerriebenen, in einem Reagensglase befindlichen Thioanisol tropfenweise und unter Kühlung mit Eiswasser verdünnte Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 hinzu. Nach einiger Zeit tritt dann unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe Reaction ein, die zu der Bildung eines dickflüssigen, gelben Oeles führt. Mit Wasser geschüttelt, erstarrt dasselbe zu einer festen Masse. Diese filtrirt man ab und reinigt sie durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Alkohol.

Analyse: Ber. Procente: S 12.10,
 Gef. » » 12.09.

Das Thionylanisol bildet durchsichtige, etwas gelblich gefärbte, rhomboëdrische Krystalle, die bei 96° schmelzen und in Aether, Eisessig, Alkohol leicht löslich sind.

Durch Einwirkung von Brom auf die Thionylverbindung lässt sich ein Bromderivat derselben nicht darstellen. Dagegen kann man durch Oxydation des Tetrabromthioanisols das entsprechende substituirte Thionylanisol erhalten. Man erwärmt die zerriebene Bromverbindung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 im Wasserbade allmählich auf 60°, bis die Entwicklung rother Dämpfe beendet ist, und krystallisirt das erhaltene, beim Erkalten rasch erstarrende Oel aus Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: Br 55.36.
 Gef. » » 55.33.

Das Tetrabromthionylanisol, $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2.\text{OCH}_3)_2\text{SO}$, krystallisirt in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen, die bei 155° schmelzen.

Anisolsulfon, $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$.

Man erhält diese Verbindung durch Oxydation des Thioanisols durch übermangansaures Kalium. Drei Moleküle Thioanisol wurden in Eisessig gelöst und zu dieser auf dem Wasserbade erhitzten und warm erhaltenen Flüssigkeit allmählich vier Molekül übermangansaures Kalium hinzugegeben. Nachdem die Farbe des letzteren Salzes

¹⁾ Ann. d. Chem. 144, 148.

verschwunden war, wurde heiss filtrirt und das Filtrat mit kaltem Wasser versetzt. Das Sulfon schied sich dann krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether gereinigt.

Analyse: Ber. Procente: S 11.51.

Gef. » » 11.31.

Das Anisolsulfon bildet glänzende, durchsichtige Nadelchen, die bei 120° schmelzen und in Wasser nicht, in den meisten anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Sulfons entsteht ein Monobromanisolsulfon, $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}\cdot\text{OCH}_3 \end{matrix}$. Die mit Brom versetzte Eisessiglösung wird nach einigen Stunden mit Wasser und schwefliger Säure versetzt, um das überschüssige Brom wegzunehmen, die beim Schütteln ausgeschiedenen weissen Flocken abfiltrirt und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 31.00.

Gef. » » 31.19.

Das Monobromanisolsulfon krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen und ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

2. Thionylchlorid und Phenetol.

Auf Phenetol wirkt das Thionylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in ganz ähnlicher Weise wie auf Anisol nur etwas weniger heftig ein. Auch hier entsteht zunächst ein Thiophenetol, das sich zu Thionylphenetol und Phenetolsulfon oxydiren lässt.

Thiophenetol, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

Diese Verbindung wird wie bei dem Thioanisol angegeben unter Anwendung von 25 g Phenetol, 20 g Thionylchlorid und etwa 12 g Aluminiumchlorid dargestellt. Das nach dem Eingiessen des Reactionproductes in Wasser erhaltene Oel, erstarrt beim Abkühlen allmählich zu einer noch nicht ganz festen, mit Krystallen durchsetzten Masse, die, um sie von unverändertem Phenetol zu befreien, auf Thonteller gestrichen wird. Der Rückstand wird dann aus Benzol umkrystallisirt und es werden auch zweckmässig die Thonscherben noch mit diesem Lösungsmittel ausgezogen. Man erhält so etwa 10 g der reinen Verbindung.

Analyse: Ber. Procente: C 70.00, H 6.58.

Gef. » » 69.77, » 6.52.

Das Thiophenetol bildet farblose Krystalle, die dem quadratischen System angehören und bei 55° schmelzen. Sie sind in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht löslich.

Das Tetrabromthiophenetol, $S(C_6H_2Br_2 \cdot OC_2H_5)_2$, wie bei der Anisolverbindung angegeben dargestellt, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in Nadeln die bei 142° schmelzen und ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: Br 54.23.
Gef. » » 54.29.

Thionylphenetol, $SO(C_6H_4OC_2H_5)_2$.

Das Thionylphenetol wird wie bei der entsprechenden Anisolverbindung angegeben durch Oxydation der Thioverbindung mit Salpetersäure erhalten.

Analyse: Ber. Procente: S 11.34,
Gef. » » 11.28.

Es krystallisirt in schönen durchsichtigen, scharf ausgeprägten Rhomboëdern, die in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und bei 116° schmelzen.

Phenetolsulfon, $SO_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$.

Durch Behandeln des Thiophenetols mit concentrirter Salpetersäure werden nur Spaltungsproducte erhalten, dagegen erfolgte auch hier durch übermangansaures Kalium in Eisessiglösung glatte Oxydation. Durch Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Sulfon glänzende glimmerartige Blättchen, die bei 263° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 10.45.
Gef. » » 10.37.

Durch Brom entsteht auch hier ein Monobromphenetolsulfon, $SO_2(C_6H_4OC_2H_5)(C_6H_3BrOC_2H_5)$, das aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol in milchweissen Blättchen krystallisirt, die bei 185° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: Br 20.07.
Gef. » » 20.16.

3. Thionylchlorid und die Naphtoläther.

Thionylchlorid wirkt auf α -Naphtolmethyl- und äthyläther direct ohne Zusatz von Chloraluminium ziemlich heftig ein, während bei den entsprechenden β -Verbindungen die Reaction durch Zusatz einer geringen Menge von Aluminiumchlorid eingeleitet werden muss. Es entstehen so in allen Fällen Thioverbindungen.

α -Thionaphtolmethyläther, $S(C_{10}H_6 \cdot OCH_3)_2$.

Zu 15 g α -Naphtolmethyläther wurden tropfenweise 8 g Thionylchlorid aus einem Tropfglas hinzugefügt. Nach dem zwanzigsten Tropfen etwa trat heftige Reaction ein, die durch Kühlen mit kaltem Wasser gemässigt wurde. Dieselbe verlief unter reichlicher Entwicklung von Schwefeldioxyd so heftig, dass das Gemisch stark schäumte,

weshalb zweckmässig ein geräumiger Kolben anzuwenden ist. Der Kolbeninhalt, der unter Farbenwechsel eine steife, dicke Consistenz angenommen hatte, wurde zuerst, um überschüssiges Thionylchlorid und nicht angegriffenen Naphtoläther zu entfernen, mit gewöhnlichem Aether geschüttelt und dann, um ihn von einer noch anhaftenden, harzigen, dunkelbraunen Masse zu befreien, am Rückflusskühler mit Alkohol ausgekocht, wodurch er sich in ein weisses Krystallmehl verwandelte, das aus Chloroform umkrystallisirt wurde. .

Analyse: Ber. Procente: S 9.24.

Gef. » » 9.54.

Der α -Thionaphtolmethyläther bildet wohlausgebildete, bei 135° schmelzende Rhomboëder, welche sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol lösen.

α -Thionaphtoläthyläther, $S(C_{10}H_6O C_2H_5)_2$.

Die Bildung dieser Verbindung verläuft noch glatter als die der vorhergehenden. 17 g α -Naphtoläthyläther wurden allmählich mit 5 g Thionylchlorid gemischt. Die Einwirkung des letzteren erfolgt unter heftiger Entwicklung von Schwefeldioxyd und starkem Schäumen. Am Schlusse der Reaction war das Ganze zu einer festen Masse erstarrt, die beim Waschen mit Aether zu einem Krystallmehl zerfiel. Dieses wurde in Benzol gelöst, durch Zusatz von Petroläther eine dunkelbraune Verunreinigung entfernt und das Filtrat langsam verdunstet. Es krystallisirte dann die reine Verbindung aus.

Analyse: Ber. Procente: S 8.51.

Gef. » » 8.44.

Der Thionaphtoläthyläther, $S(C_{10}H_6O C_2H_5)_2$, bildet glänzende durchsichtige Krystalle, die bei 153° schmelzen und in Chloroform (im Unterschied von der Methylverbindung), Alkohol, Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind.

β -Thionaphtolmethyläther, $S(C_{10}H_6O CH_3)_2$.

15 g β -Naphtolmethyläther wurden in einer kleinen Menge Aether gelöst, 8 g Thionylchlorid hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler im Wasserbade unter zeitweiliger Zugabe eines Stückchens Aluminiumchlorid erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein Krystallmehl aus, das zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. Procente: S 9.24.

Gef. » » 9.26.

Der β -Thionaphtoläther krystallisirt in durchsichtigen Blättchen von perlmutterartigem Aussehen, ist leicht in Benzol, schwer in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

β -Thionaphtoläthyläther, β -S(C₁₀H₆OC₂H₅)₂.

Die Verbindung wird entsprechend der vorhergehenden unter Anwendung von 17 g des Naphtoläthers und 6 g Thionylchlorid dargestellt.

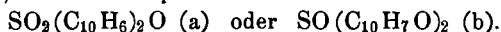
Sie bildet, aus einem Gemisch von Benzol und Chloroform umkrystallisirt, glänzende klare Krystalle, welche bei 195° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: S 8.51.

Gef. » » 8.56.

Durch Oxydation der Thionaphtoläther liessen sich nicht wie bei den entsprechenden Thiophenoläthern Thionylverbindungen und Sulfone erhalten. Durch Behandlung des Thionaphtolmethyläthers z. B. mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.3 trat eine sehr heftige Reaction ein, die zwar zu krystallisirten, aber schwefelfreien Substanzen führte. Wässrige Chromsäurelösung, sowie eine wässrige alkalische Lösung von Kaliumpermanganat waren auf die fein zerriebene Substanz ganz ohne Einwirkung.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die in viel heissem Eisessig gelöste Substanz erfolgte jedoch Oxydation. Durch Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Benzol wurden zu Drusen vereinigte Nadeln erhalten, deren Oberfläche mit kleinen rothen Nadelchen (Schmp. 232°) bedeckt war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die farblosen Nadeln rein erhalten. Dieselben hatten jedoch nicht die Zusammensetzung eines Sulfons des Naphtolmethyläthers, sondern entsprachen annähernd den Formeln



Analyse: Ber. für die Formel a): C 72.29, H 3.61, S 9.64.

» » » » b): » 71.58, » 4.18, » 9.58.

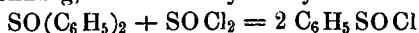
Gef. Procente: C 72.56, 71.01, H 5.91, 5.68, 5.77,
S 9.69, 9.46.

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, die bei 167° schmelzen und in Benzol und Alkohol leicht, in Natronlauge nicht löslich sind. Dadurch ist ausgeschlossen, dass ein Thionylaphtol, $\text{SO}(\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH})_2$ vorliegt. Vielleicht ist die Verbindung das Sulfon eines Thionaphtoläthers, $\text{S}(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{O}$, oder ein schwefelhaltiges Derivat des Naphtochinons.

Durch Einwirkung von Brom auf die Thionaphtoläther wurden nur unkrystallisirte, dunkle Producte erhalten.

4. Thionylchlorid und Thionylbenzol.

Wir untersuchten die Einwirkung dieser Verbindungen auf einander in der Hoffnung, so ein Phenylthionylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}$:



zu erhalten, das voraussichtlich sehr reactionsfähig sein musste. Die Einwirkung verläuft jedoch in anderer Weise.

Uebergiesst man das Thionylbenzol mit Thionylchlorid, so tritt sofort unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eine heftige Reaction ein.

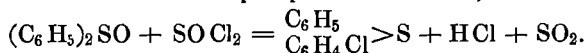
Es wurde daher das Thionylbenzol (1 Mol.) in etwa der fünf-fachen Menge Benzol gelöst und mit der berechneten Menge Thionylchlorid (1 Mol.) am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Bei etwa 40° erfolgte unter Entwicklung grosser Mengen von Schwefeldioxyd und Salzsäure die Einwirkung. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasser geschüttelt, die Benzollösung abgehoben, getrocknet und destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen, stieg das Thermometer schnell auf 300° und es ging nun bis über 360° ein dickes, farbloses Oel über, das auch bei wiederholter Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigte. Die Analyse ergab, dass ein nicht ganz reines Monochlorthiobenzol vorlag.

Analyse: Ber. Procente: C 65.40, H 4.09, S 14.50, Cl 15.90.

Gef. » » 68.16, 68.33, 4.84, 4.77. 13.15, 13.05.

Durch die Bildung des aus dieser Verbindung erhaltenen, unten beschriebenen, Bromchlorthiobenzols und Dichlorthiobenzols wurden die Ergebnisse der Analyse bestätigt.

Das Thionylchlorid wirkt also auf das Thionylbenzol in ganz ähnlicher Weise wie das Phosphorpentachlorid ein¹⁾:



Bringt man Thionylbenzol im durch Eis gekühlten Einschmelzrohr allmählich mit überschüssigem Thionylchlorid zusammen, schmilzt, nachdem die heftige Reaction beendet, das Rohr zu und erhitzt einige Stunden im Wasserbade, so entstehen reichliche Mengen eines festen krystallisirten Körpers, der sich als Dichlorthiobenzol ergab.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung des, wie oben angegeben, erhaltenen unreinen Monochlorthiobenzols erhält man leicht das schön krystallisirende reine Bromchlorthiobenzol.

Man setzt zu der Eisessiglösung allmählich die berechnete Menge Brom, wobei die Farbe des letzteren fast momentan unter lebhafter Erwärmung verschwindet. Zuletzt erstarrt das Ganze zu einem Brei von Krystallen. Man saugt diesen ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Analyse: Ber. Procente: Br + Cl 38.45, C 48.16, H 2.06.

Gef. » » 38.02, » 48.00, » 2.14.

Das Bromchlorthiobenzol krystallisirt in glänzenden, sternartig gruppirten Täfelchen, die bei 110° schmelzen und in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Eisessig schwer löslich sind.

Durch Einleiten von Chlor in die Lösung des Monochlorthiobenzols in Eisessig scheidet sich das schon früher von Krafft²⁾ dar-

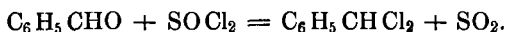
¹⁾ Michaelis und Godchaux, diese Berichte 24, 763.

²⁾ Diese Berichte 7, 1165.

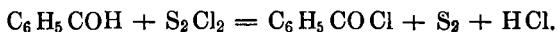
gestellte Dichlorthiobenzol in nadelförmigen, bei 88° schmelzenden Krystallen aus. Wurde das Einleiten von Chlor längere Zeit fortgesetzt, so bildeten sich Krystalle, die bei $107\text{--}110^{\circ}$ schmolzen und ein nicht trennbares Gemisch von Tri- und Tetrachlorthiobenzol darstellten (gef. 40.40 pCt. Chlor, ber. für Trichlorthiobenzol 36.67 pCt. für Tetrachlorbenzol 43.52 pCt. Chlor).

5. Thionylchlorid und Benzaldehyd.

Thionylchlorid wirkt auf Benzaldehyd unter lebhafter Reaction ein, so dass man ersteres allmählich zusetzen und gut kühlen muss. Nachdem die lebhafte Entwicklung von Schwefeldioxyd beendet war, wurde das Ganze mit Wasser geschüttelt, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, der unveränderte Benzaldehyd durch Schütteln mit wässrigem, saurem, schwefligsaurem Alkali entfernt und das ätherische Filtrat destillirt. Es wurden so reichliche Mengen reinen Benzalchlorides erhalten. Die Reaction war also nach der Gleichung verlaufen:



Einfach-Chlorschwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Benzaldehyd nicht ein; setzt man Aluminiumchlorid hinzu, so entsteht eine zähe dunkle Masse, aus der wir keinen krystallinischen Körper zu isoliren vermochten. Durch Erhitzen des Chlorschwefels mit Benzaldehyd auf 150° im zugeschmolzenen Rohr entstanden freier Schwefel, Benzoylchlorid und Salzsäure:



6. Thionylchlorid und Aceton.

Diese beiden Substanzen wirken unter lebhafter Reaction auf einander ein, indem Schwefeldioxyd und Salzsäure entweichen. Es entsteht dabei unter gleichzeitiger Bildung von Mesityloxyd ein schweres, unangenehm riechendes Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren lässt und aus dem wir bis jetzt keine, irgend wie gut characterisirte Verbindungen isoliren konnten. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf eine ätherische Lösung von Acetoxim scheidet sich unter lebhafter Reaction salzsaures Acetoxim ab, während beim Verdunsten des Aethers ein nach Schwefeldioxyd riechendes Oel hinterbleibt, das sich auch bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Aufwallen in eine pechähnliche Masse verwandelt. Der Schwefelgehalt dieses Oeles entsprach annähernd einem Schwefligsäureester des Acetoxims $\text{SO}[\text{ON}:\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$. Auch durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Acetophenon konnte keine krystallisirbare Verbindung isolirt werden.

Rostock, den 12. August 1894.