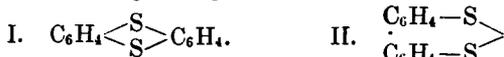


398. J. J. B. Deuss: Über die Konstitution des Thianthrens.

(Eingegangen am 1. Juni 1908.)

Graebe hat in seiner Arbeit¹⁾ über Diphenylendisulfid zuerst die Formel I vorgeschlagen, an Stelle von Formel II, welche

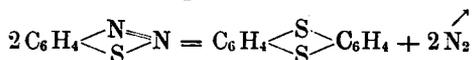


er anfangs für die richtige gehalten hatte²⁾. Zu Gunsten der ersten Formel gab Graebe die verschiedenen Resultate an, die bei der Behandlung des Diphenylendisulfids mit Oxydations- und Reduktionsmitteln erhalten wurden.

Die obige erste Formel ist denn auch allgemein anerkannt worden als diejenige, welche am besten das Verhalten des Diphenylendisulfids ausdrückt.

Graebe hatte aber unterlassen, die gegenseitige Stellung der beiden Schwefelatome zu einander anzugeben.

Eine Stütze für die Ansicht, daß sich diese beiden Schwefelatome in *o*-Stellung befinden, findet sich schon in einer interessanten Beobachtung von Jacobson und Ney³⁾, die in ihrer Arbeit über *o*-Phenylendiazosulfid angeben, daß sich das *o*-Phenylendiazosulfid zwischen 200—250° nach der Gleichung:



zersetzt und hierbei also direkt zum Diphenylendisulfid führt.

So nehmen auch Krafft und Lyons⁴⁾ die *o*-Stellung der beiden Schwefelatome an; sie haben dann in Analogie mit dem Anthracen den Namen »Thianthren« statt Diphenylendisulfid gewählt. Ferner würde hierdurch auch die große Stabilität des Körpers und sein Auftreten bei den verschiedensten Reaktionen erklärt.

Im Gegensatz zu der Ansicht der *o*-Stellung finden wir bei (Genvresse⁵⁾ eine Verteidigung der *m*-Stellung, welche gestützt wird auf das seltene Vorkommen der *c*-Verbindungen bei Chloraluminiumsynthesen, wie z. B. die Darstellung des *p*-Dichlorbenzols aus Chlor, Benzol und AlCl₃, des Diäthylbenzols nach analoger Art usw. zeigt. Hierbei ist aber sogleich zu bemerken, daß das Thianthren von Krafft und Lyons aus Phenylsulfid und Schwefel⁴⁾ dargestellt worden ist, und

¹⁾ Graebe, Ann. d. Chem. **179**, 178.

²⁾ Graebe, diese Berichte **7**, 50 [1874].

³⁾ Jacobson und Ney, diese Berichte **22**, 910 [1889].

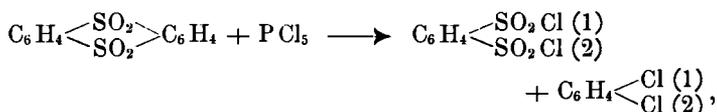
⁴⁾ Krafft und Lyons, diese Berichte **29**, 436 [1896].

⁵⁾ Genvresse, Bl. [3] **15**, 421.

von Jacobson und Ney aus *o*-Phenylendiazosulfid¹⁾, also ganz ohne Chloraluminium.

Schließlich hat Genvresse das hexamethylierte Diphenylendisulfid dargestellt aus Schwefel, Mesitylen und AlCl_3 in Benzollösung²⁾; hier müssen sich natürlich die Schwefelatome in *m*-Stellung befinden. Weil aber aus diesem hexamethyliertem Thianthren kein Thianthren dargestellt worden ist, fehlt hier noch die direkte Verknüpfung.

Um diese Frage aufzuklären, habe ich einen Versuch gemacht, das Thianthrendisulfon im Rohr mittels Phosphorpentachlorid zu spalten. Otto³⁾ gibt nämlich an, daß sich die Sulfone mittels PCl_5 aufspalten lassen zu Sulfochloriden und Arylendichloriden. Wenn wir also, in unserem Falle, die *o*-Stellung der beiden Schwefelatome annehmen, so kommen wir zu der Gleichung:



die dann auch in der Tat bestätigt werden konnte. Es wurde 1 Mol. Thianthrensulfon mit 7—8 Mol. PCl_5 im Rohr auf 240—250° während 4—5 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Ganze auf Eis gegossen, wobei sich ein dunkelbraunes Öl abschied, welches nach Abtrennung der wäßrigen Flüssigkeit aus einem Gemisch von Alkohol und Äther Krystalle vom Schmp. 105° gab, während aus der Mutterlauge eine Flüssigkeit vom Sdp. 176—179° erhalten wurde. Von dieser Flüssigkeit war zu wenig vorhanden, als daß man sie mit Erfolg durch Fraktionieren reinigen konnte. Und da die Siedepunkte der verschiedenen Dichlorbenzole einander zu nahe liegen (*o*-Dichlorbenzol bei 179°, die *m*-Verbindung bei 172°, und die *p*-Verbindung bei 172°), habe ich die Flüssigkeit, um sie zu charakterisieren, mit Salpetersäure von 1.5 spez. Gew. gekocht, wodurch ich das *o*-Dichlornitrobenzol⁴⁾ vom Schmp. 43° erhielt, während das *m*-Isomere bei 32° und das *p*-Isomere bei 55° flüssig wird.

Die Krystalle vom Schmp. 105° gaben bei der Analyse:

0.1473 g Sbst.: 0.1442 g CO_2 , 0.1803 g H_2O . — 0.1268 g Sbst.: 0.1302 g AgCl . — 0.1268 g Sbst.: 0.2161 g BaSO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2$. Ber. C 26.67, H 1.45, Cl 25.54, S 23.35.
Gef. » 26.70, » 1.36, » 25.46, » 23.41.

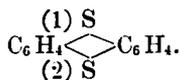
¹⁾ Jacobson und Ney, diese Berichte **22**, 910 [1889].

²⁾ Genvresse, Bl. [3] **15**, 1088.

³⁾ Otto, Ann. d. Chem. **136**, 155.

⁴⁾ Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. **176**, 41.

Wir können hier also auf das Benzol-*o*-disulfchlorid von Drebes¹⁾ schließen. Das *m*-Isomere hat einen Schmelzpunkt von 63°, während das *p*-Derivat bei 131—139° schmilzt. Diese Spaltung spricht also deutlich für die *o*-Stellung der Schwefelatome, die richtige Formel des Thianthrens ist mithin:



394. Hans Schmidt: Über Anisalchlorid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 25. Juni 1908.)

Die Notiz von Höring und Baum im letzten Heft der Berichte²⁾ veranlaßt mich, über Darstellung und Eigenschaften des Anisalchlorids, das ich für die Zwecke einer Arbeit brauchte, schon jetzt einige Angaben zu veröffentlichen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anisaldehyd³⁾.

Nachdem bei mehreren Versuchen Verschmierung eingetreten war, gelang es, durch folgendes Verfahren das Dichlorid zu erhalten:

In die Mischung von 1 Mol. frisch destilliertem Anisaldehyd mit ca. 1 Vol. absolutem Äther wird etwas mehr als 1 Mol. Phosphorpentachlorid eingetragen und die Lösung unter Feuchtigkeitsausschluß einige Stunden auf dem Wasserbad digeriert. Nach dem Abdampfen des Äthers wird durch etwa 12-stündiges Evakuieren auf einem Bade von 50° das gebildete Phosphoroxychlorid entfernt⁴⁾. Die Hauptmenge der zurückbleibenden Flüssigkeit geht bei ca. 130° (14 mm) über und zeigt die Reaktionen eines Dichlorids.

¹⁾ Drebes, diese Berichte **9**, 553 [1876].

²⁾ S. 1918, ältere Angaben Ann. d. Chem. **70**, 48, diese Berichte **2**, 666 [1869].

³⁾ Da nach Arbeiten von Henry, diese Berichte **2**, 711 [1869], sowie von Autenrieth und Mühlinghaus, diese Berichte **39**, 4098 [1906] und diese Berichte **40**, 744 [1907], es fraglich erschien, ob nicht auch im Kern Chlorierung eintrat, wurde nach phosphoriger Säure gesucht, die sich aus dem in diesem Falle entstehenden Phosphortrichlorid bilden würde, aber mit negativem Resultat.

⁴⁾ Versuche; dies durch Einturbिनieren in kaltes Wasser zu erreichen, führten zur teilweisen Rückbildung des Aldehyds.