

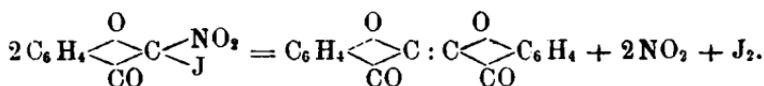
fernung noch anhaftenden Jods wird es mit etwas Alkohol und dann mit Wasser gut ausgewaschen.

0.0892 g Sbst.: 0.0472 g AgJ. — 0.1200 g Sbst.: 0.0458 g AgJ. —  
0.0828 g Sbst.: 2.0 ccm N (11°, 758 mm).

$C_6H_4O_4NJ$ . Ber. J 41.62, N 4.59.  
Gef. • 28.59, 20.62, » 2.85.

Die Präparate, die verschiedenen Darstellungen entstammten, waren also nicht gleich zusammengesetzt und enthielten nur die Hälfte oder etwas mehr Jod, als erforderlich.

Erwärmt man die trockne, grüne Substanz mit Alkohol oder trockenem Benzol, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels Oxindigo vom Schmp. 276°. Die Zersetzung hat also offenbar nach folgendem Schema stattgefunden:



Rostock, im Januar 1911.

#### 42. Arthur Stähler und Erik Schirm: Zur Frage der Existenz der Chlorsulfinester.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar 1911.)

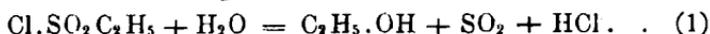
Gelegentlich einiger Versuche an Thionylderivaten wurden wir vor die Frage gestellt, ob die wegen ihrer Beziehungen zum Chlorkohlensäureester interessanten Ester der hypothetischen Chlorsulfinsäure  $Cl.S:O_2H$  existenzfähig wären. Aus der vorhandenen Literatur konnte hierüber keine Entscheidung getroffen werden.

Im Jahre 1852 stellten Gerhardt und Chancel<sup>1)</sup> aus Alkaliäthylsulfid und Phosphoröxychlorid eine bei 171° siedende Flüssigkeit dar, das »chlorure éthylysulfureux«, welcher sie die Formel  $C_2H_5.Cl.SO_2$  gaben.

Carius hielt später<sup>2)</sup> diese Substanz für ein Gemenge von Thionylchlorid (Sdp. 78.8°) und Diäthylsulfid (Sdp. 161.3°), da der daraus bei der Destillation oberhalb 140° übergehende Anteil vollkommen chlorfrei wäre. Im Jahre 1874 gewannen Michaelis und Wagner<sup>3)</sup> aus Diäthylsulfid und Phosphortrichlorid eine Flüssigkeit

<sup>1)</sup> C. r. 35, 693 [1852]. <sup>2)</sup> A. 111, 94 [1859]. <sup>3)</sup> B. 7, 1074 [1874].

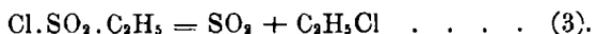
vom Sdp. 122°, die sie als das Chlorid der äthylschwefligen Säure ansahen. Sie wurde nämlich durch Wasser in Alkohol, Schwefeldioxyd und Salzsäure zerlegt:



und lieferte mit Phosphorpentachlorid bei 180° Thionylchlorid und Chloräthyl:



Michaelis und Wagner machten zwar die Angabe, daß sie obige Schlüsse auf Grund der Analyse des Stoffes gezogen hätten, Analysendaten finden sich indessen in ihrer Veröffentlichung nicht vor. Geuther und Röschlau prüften zehn Jahre später<sup>1)</sup> die Versuche von Michaelis und Wagner nach und fanden, daß das angebliche Chlorid der letzteren beim Siedepunkt, der in der Tat bei 122° lag, beständig in Schwefeldioxyd und Chloräthyl zerfiel:



Sie nahmen daher an, daß die von Michaelis und Wagner bei Behandlung ihres Chlorides mit Phosphorpentachlorid (s. o.) beobachtete Bildung von Thionylchlorid auf die Vermittlung des gebildeten Schwefeldioxyds und nicht direkt auf die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Chlorsulfinäthylester zurückzuführen wäre.

Geuther und Röschlau haben dann noch zwei vergebliche Versuche angestellt, das besagte Chlorid aus Thionylchlorid und Diäthylsulfid darzustellen. Im Rohr resultierte bei 120° nur ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Chloräthyl. Dasselbe trat ein, als sie die beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur mit einander digerierten und darauf destillierten.

Die von uns ausgeführten Versuche schlossen sich an die Experimente von Geuther und Röschlau an. Wir brachten zunächst 1 Mol. Thionylchlorid mit 1 Mol. Diäthylsulfid unter Kühlung zusammen. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas. Wir ließen sie 24 Stdn. stehen und destillierten sie dann unter 13 mm Druck. Bei schneller Destillation ging fast die gesamte Flüssigkeit konstant bei 34° über. Es blieb nur ein geringer dunkelbrauner Rückstand übrig, der wahrscheinlich aus den Verunreinigungen des Thionylchlorids stammte. Diese Beobachtungen ließen die Annahme berechtigt erscheinen, daß unter den angegebenen Bedingungen das gesuchte Halbchlorid des Äthylsulfids entsteht:



<sup>1)</sup> A. 224, 223 [1884].

Wir vereinfachten dann das Verfahren und gingen direkt von Äthylalkohol und Thionylchlorid aus:



46 g Äthylalkohol wurden unter guter Kühlung allmählich mit 119 g Thionylchlorid versetzt. Es entwich in Strömen Chlorwasserstoff. Man ließ über Nacht stehen und destillierte unter 19 mm Druck. Es ging zunächst ein geringer Vorlauf ( $\text{SOCl}_2$ ), dann 109 g Hauptfraktion (theor. 128.5 g) bei  $38^\circ$  konstant über; zurück blieben 7 g einer dunkelgefärbten Flüssigkeit, die größtenteils aus Diäthylsulfid bestand. Das Destillat war schwach gelb gefärbt und roch noch deutlich nach Thionylchlorid. Trotz mehrfacher Versuche ist es uns nicht gelungen, ein völlig farbloses Destillat zu erhalten. Bei vorsichtigem Fraktionieren erhielten wir den Chlorsulfinsäure-äthylester,  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ , als eine schwach gelblich gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp.  $29^\circ$  (13 mm). Die Analyse ergab eine Differenz von 2% Chlor gegenüber dem auf  $\text{Cl} \cdot \text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  berechneten Werte.

Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck ( $122^\circ$ ) trat die in Gl. (3) wiedergegebene Zersetzung ein und zwar jedesmal zu etwa 10%.

Ganz ähnliche Beobachtungen wurden bei Verwendung von Methylalkohol gemacht. 30 g Methanol wurden mit 119 g  $\text{SOCl}_2$  wie oben behandelt und dabei 103 g einer bei  $19^\circ$  (13 mm) Druck destillierenden, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit erhalten (theor. 114.5 g). Unter 755 mm siedete der Ester mit teilweiser Zersetzung bei  $102^\circ$ . Auch hier gelang uns wegen der Nähe der Siedepunkte keine Befreiung des entstandenen Chlorsulfinsäure-methylesters  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \text{CH}_3$  von dem beigemengten Thionylchlorid.

Günstiger fielen die Ergebnisse aus, als wir Propylalkohol verwandten, da hier die Siedepunkte der Komponenten weiter auseinander liegen. Es wurde ferner, um das Thionylchlorid vollständig zu entfernen, mit einem Überschuß an Alkohol gearbeitet, so daß die spätere Fraktionierung im wesentlichen nur das Gemenge: Chlorsulfinsäurepropylester und Dipropylsulfid betraf. 35 g *n*-Propylalkohol wurden mit 60 g Thionylchlorid zunächst in der Kälte digeriert und dann einige Stunden bei ca. 75 mm am Rückflußkühler gekocht. Es wurde eine bei  $42^\circ$  (12 mm) siedende Hauptfraktion erhalten, die nach mehrmaliger Destillation unter vermindertem Druck farblos wurde. Sowohl ein bei  $78^\circ$  unter 75 mm Druck als auch ein bei 15 mm Druck destilliertes Produkt wurde analysiert (Schwefel und Chlor in getrennten Portionen nach Oxydation mit Salpetersäure im Rohr). Das bei 75 mm übergehende Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

0.4178 g Sbst.: 0.3848 g CO<sub>2</sub>, 0.1846 g H<sub>2</sub>O. — 0.3544 g Sbst.: 0.3576 g AgCl.

Cl.SO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Ber. C 25.26, H 4.95, Cl 24.87.

Gef. » 25.12, » 4.94, » 24.96.

Zur Kontrolle wurde das Produkt unter 15 mm destilliert und von neuem analysiert <sup>1)</sup>:

0.5297 g Sbst.: gef. 0.5249 g AgCl, d. h. 24.51% Chlor. — 0.3473 g Sbst.: gef. 0.5719 g BaSO<sub>4</sub>, d. h. gef. 22.62% S, ber. 22.42% S.

Wie aus den maßgebenden Chlorwerten hervorgeht, liegt demnach hier eine auch unter verschiedenen Drucken mit konstanter Zusammensetzung destillierende Flüssigkeit vor. Hieraus und aus der Konstanz des Siedepunktes zogen wir den Schluß, daß die Chlorsulfinester existenzfähig sind.

Der Chlorsulfinsäureisobutylester, Cl.SO<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, wurde aus Isobutylalkohol (in kleinem Überschuß) und Thionylchlorid dargestellt. Bereits nach zweimaligem Fraktionieren unter vermindertem Druck wurde der Stoff farblos erhalten (Sdp. 48.5° bei 9 mm), ein Beweis für die Richtigkeit obiger Annahme, daß bei den höher siedenden Derivaten die Reinigung leichter ist.

Obige Mitteilungen dürften bereits zur Genüge lehren, daß die Chlorsulfinester äußerst unbeständige Stoffe sind. Mit Wasser liefern sie unter starker Wärmeentwicklung Schwefeldioxyd, Salzsäure und die entsprechenden Alkohole. Kühlt man hierbei durch Eis, so tritt auch etwas Dialkylsulfid auf, da der an der Grenzschicht zwischen Wasser und Chlorid entstehende Alkohol mit dem letzteren nach folgender Gleichung reagiert:



Läßt man die Wärmeentwicklung zu, so wird das gebildete Dialkylsulfid schnell durch die Salzsäure verseift.

Auch durch die Feuchtigkeit der Luft werden die Chlorsulfinester bald im Sinne der Reaktion (6) zersetzt. So enthielt der Chlorsulfinsäureisobutylester Cl.SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, nachdem er drei Wochen lang lose verstopft an der Luft gestanden hatte, nur noch etwa zur Hälfte den, wie oben angegeben, siedenden Chlorsulfinsäureisobutylester; der Rest war in den wohlriechenden, bei ca. 96° (14 mm) destillierenden Isobutylschwefligsäureester übergegangen.

Mit Aminen (NH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> usw.) geben die Chlorsulfinester äußerst hygroskopische und zersetzliche Stoffe.

<sup>1)</sup> Ausschlaggebend ist die Chlorbestimmung, da die Unterschiede in den Schwefel-, bzw. Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten nur gering sind. (SOCl<sub>2</sub>: Ber. Cl 59.7. SO<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>: Ber. Cl —. Cl.SO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: Ber. Cl 24.9.)

Unsere Versuche, auf diesem und anderen Wegen zu wohl charakterisierten Derivaten zu gelangen, etwa analog wie dies beim Chlorkohlensäureester möglich ist, sind nicht sonderlich erfolgreich gewesen, so daß wir außer den oben mitgeteilten Tatsachen leider keine weiteren Beweise für die Existenz der Chlorsulfinester erbringen konnten.

Es sind von uns dann noch Versuche ausgeführt worden, den Chlorsulfinbenzyl- und -phenylester darzustellen; sie waren erfolglos, weil die Siedepunkte dieser Stoffe auch unter vermindertem Druck so hoch lagen, daß bei der Fraktionierung Zersetzung eintrat.

### 43. Julius Tafel: Ungesättigte Bleialkyle.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 23. Januar 1911.)

Vor einigen Jahren habe ich mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß sich bei der elektrolytischen Reduktion von Ketonen an Quecksilberelektroden unter Umständen reichliche Mengen von Quecksilberdialkylen bilden, denen eine andere, ihrer Natur nach nicht näher untersuchte, sehr zersetzliche, quecksilberhaltige Substanz beigemischt ist. Ich habe damals erwähnt, daß auch an Bleikathoden ähnliche wasserunlösliche Öle auftreten. Diese bleihaltigen Produkte fallen durch eine intensive, braunrote, bromähnliche Farbe auf; sie sind weit weniger beständig und bilden sich in viel geringerer Menge, als die Quecksilberverbindungen.

Hr. Dr. Georg Renger<sup>2)</sup> hat vor zwei Jahren auf meine Veranlassung, aber in meiner Abwesenheit diese Produkte einer näheren Untersuchung unterzogen und insbesondere die Bedingungen festgestellt, unter welchen genügende Mengen eines solchen Öls aus Aceton gewonnen werden können. Er hat dann die Methode auf Methyl-äthyl-keton und Diäthyl-keton angewendet<sup>3)</sup>. Aus dem Aceton-Produkt hat Renger durch Einwirkung von Brom in reichlicher Menge Diisopropylblei-dibromid,  $(C_3H_7)_2PbBr_2$ , erhalten, und er schloß hieraus, daß das Öl in der Hauptsache aus Tetraisopropylblei bestehe.

<sup>1)</sup> B. 39, 3626 [1906].

<sup>2)</sup> Dissertation, Würzburg 1909.

<sup>3)</sup> Siehe die folgende Abhandlung. Inzwischen (B. 42, 3146 [1909]) habe ich die Bildung eines roten Öles auch am Isoamyl-methyl-keton beobachtet.

<sup>4)</sup> A. 109, 223 [1859] und 112, 226 [1859].