

Wirkung dieses Dämpfers beruht auf dem direkten Aufprallen eines starken Dampfstrahles von 110° , während der Dampf sich im technischen Dämpfer wegen der viel größeren Dimensionen sehr verteilt.

Zum Schluß haben wir festgestellt, daß Färbungen von Dibromindigo zwar etwas weniger widerstandsfähig gegen Natriumalkoholat sind als Indigo-Färbungen, indessen ist der relative Unterschied zwischen dem Farbstoffpulver und dem geküpten Farbstoff auch hier vorhanden. Thioindigo ist auf der Faser ebenso beständig wie Indigo.

Für die Zusendung der verschiedenen, in dieser Arbeit benutzten Ausfärbungen und Druckproben sind wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den HHrn. Dr. Elbers und Dr. Rung zu bestem Danke verpflichtet, ebenso Hrn. Geh. Rat Möhlau für eine vor längerer Zeit überlassene Probe von kolloidalem Indigo.

166. J. Mai: Über Schwefelphosphorverbindungen.

(Eingegangen am 24. April 1911.)

Am Schlusse der Abhandlung über das Phosphoresquisulfid¹⁾ wurde seinerzeit schon die Absicht ausgesprochen, aus diesem leicht zugänglichen technischen Produkte die schwefelreicheren Verbindungen zu gewinnen. Diese Methode bietet die Annehmlichkeit, daß bei der Löslichkeit der Ausgangsmaterialien Schwefel und Sesquisulfid in Schwefelkohlenstoff oder Benzol die Komponenten dem Reaktionsprodukte leicht entzogen werden können. Unterdessen sind solche Versuche von anderer Seite veröffentlicht worden, die jedoch nicht zu einheitlich reinen Substanzen geführt haben, unter denen namentlich die durch die Aufklärungsarbeiten Stocks eliminierten Körper P_4S_5 und P_2S_6 figurieren. Meine Versuche haben zweifellos dargetan, daß auch auf diesem Wege nur P_4S_7 oder P_4S_{10} zu erhalten sind.

Direktes Erhitzen der Komponenten.

Das Sesquisulfid wurde wie früher gereinigt oder aber auch durch Zusatz von Benzol zur gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten. 100 g Rohprodukt werden auf dem Wasserbade mit 140 g Schwefelkohlenstoff erwärmt, filtriert und zur erkalteten Lösung, die bei Zimmertemperatur gewöhnlich nichts abscheidet, tropfenweise Benzol hinzugefügt. Es ist interessant zu beobachten, wie aus der anfangs entstehenden milchigen Trübung die Krystalle anschießen und wachsen. Die abgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Bei Wiederholung der Operation erhält man ein in kaltem Schwefelkohlenstoff fast ohne Rückstand lösliches Produkt.

¹⁾ B. 36, 870 [1903].

Aus den Filtraten kann durch Petroläther unreineres Material gefällt werden. Auch der Schwefel wurde aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert.

3 g P_4S_3 wurden mit 1 g Schwefel gemischt, in einem weiten Reagensglase mit Petroleum überschichtet und im Schwefelsäurebade erwärmt. Die Masse schmilzt bald ($60-70^\circ$) zusammen, und bei ca. 160° tritt unter Blasenbildung Vereinigung ein, wobei die Masse fest wird. Aus dem abgegossenen Petroleum fällt nur wenig aus. Das mit warmem Schwefelkohlenstoff mehrmals ausgewaschene Reaktionsprodukt wog 2 g.

Die quantitative Analyse ergab Werte, die auf P_4S_7 schließen ließen, dem noch etwas P_4S_3 anhaftete.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.
Gef. » 37.7, 37.6, » 62.1, 62.1.

Außerdem war hier bei dem Überschuß von Sesquisulfid die Bildung des phosphorreichereren P_4S_6 nicht absolut ausgeschlossen ($P=39.18$). Zur Reinigung wurde nun die Reaktionsmasse in geschmolzenes, fast bis zum Siedepunkt erhitztes Naphthalin eingetragen. Aus der goldgelben Lösung schieden sich schon bei mäßiger Temperaturabnahme gelbe Krystalle von prismatischem Habitus aus. Man fügt vor dem Erstarren des Naphthalins Schwefelkohlenstoff hinzu, dekantiert die noch warme Lösung, filtriert dann ab und extrahiert 1 Stunde lang im Soxhlet mit demselben Lösungsmittel. Die abgepreßten, im Vakuumexsiccator abgesaugten Krystalle stimmten analytisch genau auf Heptasulfid.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.4.
Gef. » 35.6, » 64.2.

So ist endlich ein Medium gefunden, das gestattet, die höheren Phosphorsulfide direkt krystallisiert zu erhalten. Das flüssige Naphthalin löst Sesquisulfid und Schwefel in großen Mengen auf, und bei $175-180^\circ$ verbinden sich die beiden Komponenten, wobei sich meist sofort P_4S_7 ausscheidet, während das leichter lösliche P_4S_{10} manchmal erst beim Erkalten krystallisiert. Man erhitzt am besten im Kohlensäurestrom.

Darstellung von P_4S_{10} mit Hilfe von Naphthalin.

2 g P_4S_3 werden mit 3 g Schwefel und 10 g Naphthalin zerrieben, im Schwefelsäurebade auf $175-180^\circ$ eine halbe Stunde lang erhitzt und bei ca. 100° mit Schwefelkohlenstoff vorsichtig übergossen. Die Naphthalinlösung wird noch etwas warm dekantiert, der Rückstand abgesaugt und 1 Stunde lang im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Analyse stimmte auf P_4S_{10} .

P_4S_{10} . Ber. P 27.8, S 72.1.
Gef. » 28.2, » 71.9.

Da die Ausbeute wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des mit Naphthalin gemengten P_4S_{10} gering war, ist es ratsam, die Hauptmenge des ersteren mit heißem Benzol zu entfernen und dann erst Schwefelkohlenstoff zu verwenden.

Darstellung von P_4S_7 .

Diese Verbindung ist nun leicht rein zugewinnen, sei es daß man die theoretischen Mengenverhältnisse wählt oder einen solchen Überschuß von Schwefel nimmt, daß eigentlich P_3S_6 entstehen müßte. In letzterem Falle bilden sich die schönsten Krystalle. Reinigung und Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, in dem P_4S_7 fast unlöslich ist, wie oben beschrieben.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.

Gef. > 35.7, > 63.9, (3.5 g P_4S_3 , 2.0 g S, 12 g $C_{10}H_8$).

> > 35.8, > 64.1, } (3.5 > > , 2.5 > > , 12 > >).
> > 35.7, > 64.3, }

Die Reaktionen wurden in Erlenmeyer-Kölbchen ausgeführt und während der Operation trockene Kohlensäure langsam über die Schmelze geleitet. Als Heizbad wurde Öl oder Schwefelsäure genommen. Zeit des Erhitzens $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Besonderes Interesse erweckt hier auch die Tatsache, daß die 2 letzten Analysen wiederum deutlich für die Nichtexistenz des P_3S_6 sprechen. Wie wir später sehen werden, dürfte in den Literaturangaben an dessen Stelle meist P_4S_7 substituiert werden. Die Analysen wurden mit Salpetersäure 1.52 spez. Gew. ausgeführt, welche in der Kälte ganz langsam einwirkt. Dann wurde allmählich auf dem Wasserbade angewärmt. Mit einigen Tropfen Brom läßt sich der Lösungsprozeß bedeutend abkürzen. Das P_4S_{10} oxydiert sich dabei am schwierigsten.

Überführung von P_4S_7 in P_4S_{10} .

2.5 g P_4S_7 , 1 g S und 15 g Naphthalin wurden auf einem Asbestdrahtnetz langsam bis zum Sieden erhitzt, wobei alles in Lösung ging; die Lösung nahm eine immer mehr rote Färbung an. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde läßt man im Kohlensäurestrom erkalten. Gegen 100° zeigen sich warzenartige Krystallaggregate am Bodep. Entfernung des Naphthalins und überschüssigen Schwefels wie sonst. Der Körper schmilzt nun bedeutend niedriger bei 280° (unkorr.), und eine Phosphorbestimmung (gef. P 28.08, ber. für P_4S_{10} 27.89) deutet unzweifelhaft auf das schwefelreichere Derivat. Die Farbe der Schmelze war rotbraun, während P_4S_7 eine gelbe Flüssigkeit liefert.

Ersatz des Naphthalins durch Benzol und Homologe.

Werden Sesquisulfid und Schwefel in Benzol einige Zeit gekocht, so löst sich die beim Erkalten entstehende ölige Abscheidung in Schwefelkohlenstoff leicht auf, was die Bildung höherer Sulfide wohl ausschließt. Anders wenn

die Erhitzung in der Bombe bei 180° geschieht. Es entstehen dann lange, fast farblose Nadeln vom Habitus des Heptasulfides. Angewandt wurden 2.5 g P_4S_3 und 1 g S.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.
Gef. » 35.8, » 64.1.

Das Xylol führt schon ohne Überdruck zum Ziele, wenn man als Katalysator eine kleine Menge Jod¹⁾ zusetzt und Schwefel im Überschuße anwendet. 1 g P_4S_3 und 2 g S werden in heißem Xylol gelöst und am Rückflußkühler gekocht. Erst auf Zusatz einer Spur Jods zeigten sich nach einer halben Stunde haarförmige Krystalle, die sich langsam vermehrten. Dieselben wurden der Reihe nach mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther gewaschen und schmolzen bei 304° (unkorr.). Auffallender Weise stimmen auch die analytischen Daten nur auf P_4S_7 , während doch eigentlich P_4S_{10} hätte entstehen sollen.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.
Gef. » 35.9, » 64.2.

Es ist demnach wohl anzunehmen, daß sich das Heptasulfid leichter bildet und wegen seiner Unlöslichkeit in Xylol nicht weiter auf Schwefel reagieren kann.

Das Teercumol (Sdp. 160—170°) löst die Komponenten auch auf und liefert, zum Sieden erhitzt, nach kurzer Zeit hellgelbe Krystalle am Glasrande. Setzt man zur dekantierten Lösung etwas Jod, so entstehen weitere Krystalle, deren Schmelzpunkt auch bei Überschuß von Schwefel auf P_4S_7 deutet. Wenn man dagegen Schwefel in Cumol löst und dann das P_4S_3 langsam unter Kochen einträgt, so daß ersterer immer im großen Überschuß bleibt, dann entsteht P_4S_{10} . Daneben treten unter starker Rotfärbung Verunreinigungen organischer Natur auf, die durch heißes Xylol entfernt werden konnten. Der orangefarbige Körper, der aus letzterem ausfällt, zersetzt sich an der Luft unter Aufblähen.

Versuche zur Darstellung von P_4S_3 .

Alle Experimente, um diesen in der Literatur schon als problematisch bezeichneten Körper zu gewinnen, lieferten schließlich immer P_4S_7 . 3—3.5 g P_4S_3 wurden mit 1 g S und 15 g Naphthalin erhitzt, das Naphthalin mit heißem Benzol entzogen und im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Das Produkt fing schon bei 200° an zu erweichen und war erst bei 295° ganz geschmolzen. Dasselbe wurde alsdann aus heißem Naphthalin umkrystallisiert und erwies sich nun als P_4S_7 (gef. P = 35.47, ber. 35.6). Auch aus den Filtraten war nichts anderes als P_4S_7 zu isolieren. Ebenso verlief der Kombinationsversuch nach der Gleichung $P_4S_3 + P_4S_7 = 2P_4S_5$ negativ, d. h. es wurden die einzelnen Komponenten wieder zurückgewonnen.

Versuche zur Darstellung eines Hypersulfides.

Es wurden 2 g Sesquisulfid, 4 g Schwefel und 20 g Naphthalin erhitzt. Plötzlich entsteht eine halb feste Abscheidung, die mit Benzol ausgekocht und

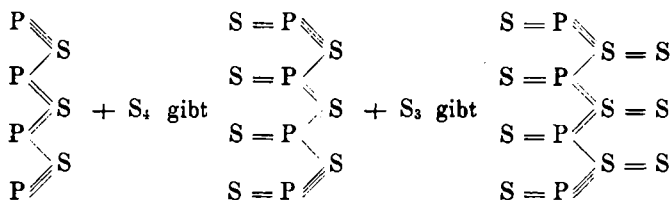
¹⁾ C. r. 138, 363.

1 1/2 Stunden mit Schwefelkohlenstoff extrahiert wurde. Der letztere lieferte Krystalle vom Schmp. 282°, deren Analyse auf P_4S_{10} stimmte.

P_4S_{10} . Ber. P 27.8, S 72.1.

Gef. » 27.9, » 71.9.

Der in der Hülse verbleibende Rückstand war nicht homogen. Demselben konnten weitere Mengen von P_4S_{10} entzogen werden. Ich will es noch dahingestellt lassen, ob in demselben nicht doch vielleicht ein neuer Repräsentant der Phosphorsulfid-Reihe steckt. Aber bis jetzt haben meine ausgedehnten Versuchsreihen nur die Stockschen Ansichten bestätigt. Über Konstitution und Bildung derselben lassen sich eventuell folgende Schemata aufstellen. Im Sesquisulfid ist der Phosphor am einfachsten 3- und der Schwefel 4-wertig anzunehmen. Dann könnten die Phosphoratome je 1 S addieren und schließlich die 3 ursprünglichen Schwefelatome noch 3 S aufnehmen:



Bern, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

167. R. Scholl und Chr. Seer: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen. III.¹⁾ Versuche mit Thianthren, Dimethyl-thianthren, Thiodiphenylamin und N-Methyl-thiodiphenylamin.

[Aus dem Chemischen Institute der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. Mai 1911.)

1. Versuche mit Thianthren und Dimethyl-thianthren.

Aus Thianthren (*o*-Diphenylendisulfid), Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid entsteht schon bei der Temperatur des siedenden Schwefelkohlenstoffes ein Säuregemisch, in welchem neben Thianthren-monophthaloylsäure Thianthren-diphthaloylsäure enthalten ist, und man hat es durch geeignete Wahl der Temperaturbedingungen in der Hand, vorzugsweise die eine oder die andere Säure zu gewinnen.

¹⁾ 2. Mitteilung: B. 44, 1091 (1911).