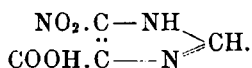


Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um eine Nitro-imidazol-carbonsäure; vielleicht besitzt sie die folgende Konstitution:



0.1628 g Sbst.: 0.1830 g CO₂, 0.0298 g H₂O. — 0.1138 g Sbst.: 26.5 ccm N (17°, 752 mm).

C₄H₃O₄N₃. Ber. C 30.56, H 1.93, N 26.76.

Gef. » 30.69, » 2.05, » 26.80.

230. J. Mai: Über Schwefelphosphorverbindungen.

II. Synthesen mit gelbem Phosphor.

(Eingegangen am 29. Mai 1911.)

Nachdem die Verhältnisse des Aufbaus der höheren Sulfide aus P₄S₃ eindeutig klargelegt waren¹⁾, lag der Gedanke nahe, nach derselben Arbeitsmethode auch die direkte Synthese aus den Elementen zu versuchen. Gerade hier sind die im Gmelin-Kraut-Friedheim zusammengestellten Resultate recht vieldeutig. Qualitative Vorversuche zeigten die erfreuliche Tatsache, daß heiße Lösungen von Schwefel in aromatischen Kohlenwasserstoffen gelben Phosphor leicht aufnehmen und dann bei höherer Temperatur die Kombinationsprodukte in meist chemischer Reinheit in schönen Krystallen liefern. Bei einigermaßen vorsichtigem Manipulieren ist jede Gefährlichkeit des Phosphors ausgeschlossen. So können nun P₄S₇ und P₄S₁₀ zu den leichtest zugänglichen Präparaten gerechnet werden. Ich zweifle nicht, daß die jeweiligen Gewichtsangaben ohne wesentliche Modifikation auf größere Mengen ausgedehnt werden können.

Darstellung von P₄S₇ mit Hilfe von Naphthalin.

Man erhitzt 20 g Naphthalin im Erlenmeyer-Kölbchen auf 110° (Ölbäd), läßt die kalt gesättigte, filtrierte Lösung von 3 g Phosphor und 5.2 g Schwefel in Schwefelkohlenstoff hinzufließen und steigert langsam die Temperatur des Bades, wobei der Schwefelkohlenstoff durch ein lauges Rohr, das aus der Kapelle herausragt, abdestilliert. Bei größeren Mengen wird man wohl einen Kühler verwenden müssen. Wegen der korrodierenden Wirkung des in geringer Menge verdampfenden Phosphors wurde der Stopfen mit Asbestpapier geschützt. Die bei 160—170° auftretenden Phosphornebel verschwinden bei 180° fast ganz. Man steigert die Temperatur langsam bis ca. 195° und läßt dann erkalten. Gegen Schluß zeigt sich manchmal eine Gasentwicklung, die

¹⁾ B. 44, 1229 [1911].

wohl von einer minimalen Zersetzung des Kohlenwasserstoffs herrührt. Diesmal krystallisierte das Sulfid erst beim Abkühlen. Bei ca. 110° wird Schwefelkohlenstoff portionenweise zugesetzt, der erste Aufguß noch warm dekantiert und die Abscheidung mehrere Male mit frischem Lösungsmittel ausgekocht und abfiltriert. Man wäscht der Reihe nach mit Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther aus. Ausbeute 6—7 g (mit dem aus dem Filtrate noch später ausfallenden Anteil).

Die Analyse stimmte auf das Heptasulfid.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.

Gef. » 35.6, » 64.5.

Darstellung von P_4S_{10} mit Hilfe von Naphthalin.

Das Verfahren ist ganz analog; in Anwendung kamen 4 g Phosphor, 13 g Schwefel und 35 g Naphthalin. Die Krystalle fallen erst später beim Erkalten regenförmig zu Boden. Ausbeute 4 g. Die Blättchen zeigen einen grünen Stich.

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

Gef. » 27.8, » 72.1.

Das Filtrat wurde mit Petroläther versetzt, die Fällung mit Benzol gewaschen und im Soxhlet mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei noch 5 g unlösliches Sulfid in der Hülse zurückblieben.

Vereinigung der beiden Elemente in Xylol.

2 g Phosphor, 7 g Schwefel wurden in 50 g heißem Xylol gelöst, von Unreinigkeiten abfiltriert und unter Zusatz von einer Spur Jod am Rückflußrohr gekocht. Die Jodfarbe lichtet sich allmählich, und es ist ratsam, von Zeit zu Zeit den Jodzusatz zu wiederholen. Nach ca. einer halben Stunde zeigten sich die ersten Krystalle, die wie sonst gereinigt wurden. Schmp. 300°. Trotz des großen Überschusses an Schwefel stimmten die analytischen Daten nur auf das Heptasulfid.

P_4S_7 . Ber. P 35.6, S 64.3.

Gef. » 35.3, » 64.4.

Aus dem Filtrate konnte weiteres Heptasulfid und Schwefel isoliert werden.

Versuche zur Bildung von P_4S_3 .

a) In Xylol.

4.7 g Phosphor, 3.3 g Schwefel wurden in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, in heißes Xylol filtriert und bei aufgesetzter Kühlröhre gekocht. Der Schwefelkohlenstoff entweicht, während das Xylol zurückfließt. Nach dem üblichen Jodzusatz erschienen auch hier in $\frac{3}{4}$ Stunden die ersten Krystalle. Nach einer weiteren Stunde wurde die Abscheidung wie sonst behandelt. Da der Jodzusatz diesmal etwas reichlich war, gab die Analyse einen Rest von ca. 2%. Das Verhältnis der gefundenen Werte von 35% Phosphor und 63.2% Schwefel stimmt jedoch vollkommen auf P_4S_7 , so daß an der Identität

des Körpers mit Heptasulfid nicht der geringste Zweifel herrschen kann. Aus dem an der Luft rauchenden Filtrate konnte bis jetzt nichts Homogenes herausgearbeitet werden.

b) In Naphthalin.

6 g Phosphor, 4.5 g Schwefel und 20 g Naphthalin wurden wie sonst verarbeitet. Bei 190° schossen die schönsten Individuen von P_4S_7 an. (Gef. $P = 35.7$, ber. für P_4S_7 35.7.) Gewicht der direkt ausgeschiedenen Krystalle 4 g. Aus dem Filtrate konnte neben Heptasulfid nur ein flüssiges Phosphorsulfid erhalten werden, das an der Luft raucht. Das gesuchte Sesquisulfid war einstweilen noch nicht zu fassen.

Es wäre immerhin von Interesse, den Nachweis zu erbringen, ob hier der Bildung des höheren Sulfides diejenige des P_4S_3 vorangeht. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

So erhielt ich in der Selenreihe als erstes Einwirkungsprodukt ziemlich sicher das Phosphoresquiselenid, P_4Se_3 , das in analoger Weise wie P_4S_3 zum Aufbau der höheren Selenide dienen soll.

Bern, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

281. Roland Scholl und Siegfried Edlbacher: Der Abbau des Indanthrens zum Dioxy-pyrazino-anthrachinon und sein Verhalten gegen Benzoylchlorid und Natriumalkoholat.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 26. Mai 1911.)

1. Abbau des Indanthrens.

Die große Widerstandsfähigkeit, welche hochkondensierte Ringgebilde der Anthrachinonreihe, wie z. B. Indanthren und Flavanthren, in ihrem Ringskelette gegenüber Oxydationsmitteln zeigen, ist eine der Ursachen, warum die Konstitution dieser Verbindungen bisher allein auf dem Wege der Synthese festgestellt worden ist. Wenn auch dieser Weg der Konstitutionsbestimmung zu Schlüssen führt, die bei ihrer großen Sicherheit keiner Nachprüfung durch Abbaueversuche bedürfen, so ist letztere zur Ergänzung des Bildes einer Verbindung doch nicht ganz unwillkommen. Über einen solchen Fall wollen wir im Folgenden berichten.

Indanthren (*trans-bisong.*¹⁾ *N*-Dihydro-anthrachinonazin) wird bekanntlich durch Oxydationsmittel, z. B. Chromsäure in kon-

¹⁾ Betr. diese Bezeichnung s. Scholl und Seer, B. 44, 1235, Fußnote 1 [1911].