

Eis der Krystallisation überlassen. Die abgessaugten Nadeln werden mit wenig Wasser gewaschen, in der 10-fachen Menge heißem Wasser gelöst und kalt durch ein lockeres Talkpolster gesaugt, um eine fettige Trübung zu entfernen. Aus dieser Lösung krystallisiert der Gerbstoff in weißen, haarfeinen Nadeln. Die Ausbeute wechselt mit den verschiedenen Rindenproben und beträgt 6—16 g (0.3—0.8%). Der lufttrockene Gerbstoff enthält 17.9% Krystallwasser, das bei 100° unter 15 mm Druck rasch entweicht.

0.1571 g, 0.1575 g, 0.1574 g entwässerte Sbst.: 0.2875 g, 0.2887 g, 0.2876 g CO₂, 0.0621 g, 0.0621 g, 0.0614 g H₂O.

C₂₀H₂₀O₁₄ (484.26, Digalloyl-hexose). Ber. C 49.58, H 4.16.

C₂₂H₂₂O₁₅ (526.29). » » 50.18, » 4.21.

Gef. C 49.93, 50.01, 49.85, H 4.42, 4.41, 4.37.

Diese Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff sind um einige Zehntelprocente höher als bei den Präparaten früherer Darstellung.

Für die Untersuchung haben uns aus dem van't Hoff-Fonds Mittel zur Verfügung gestanden, wofür wir auch an dieser Stelle unsern aufrichtigen Dank aussprechen.

112. Ignaz Bloch und Max Bergmann: Über Trisulfide und Tetrasulfide einiger Carbonsäuren¹⁾. (VI. Mitteilung über Wasserstoffpersulfide.)²⁾

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1920.)

Im Anschluß an die Darstellung der reinen Wasserstoffpersulfide, des Hydrodisulfids, H₂S₂, und des Hydrotrisulfids, H₂S₃, durch I. Bloch und F. Höhn³⁾ suchten wir unsere Kenntnis über persulfidartige Substanzen durch die Darstellung und Charakterisierung weiterer Verbindungen mit Schwefelkette zu vertiefen. Zum Studium wählten wir zunächst solche Stoffe, welche den Schwefelkomplex

¹⁾ Die Versuche, welche dieser Mitteilung zugrunde liegen, wurden zum größten Teil schon vor 9 Jahren ausgeführt und in der Dissertation von M. Bergmann (Berlin 1911) niedergelegt. Aus äußeren Gründen waren wir bisher verhindert, sie zum gewünschten Abschluß zu bringen. Da wir auch in nächster Zeit nicht dazu in der Lage sein werden, teilen wir jetzt die bisherigen Ergebnisse mit.

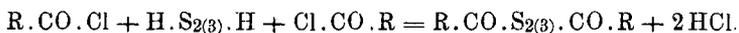
²⁾ V. Mitteilung: J. pr. [2] 82, 473 - 519 [1910].

³⁾ B. 41, 1961, 1971 und 1975 [1908]; ebenda Bloch, S. 1930.

beiderseits an den Rest einer Carbonsäure gebunden enthalten, also die sogenannten Acylpolysulfide oder Acylpersulfide, $R.CO.S_x.CO.R$.¹⁾ Von dieser Verbindungsklasse waren bisher nur die Disulfide bekannt.

Es ist uns gelungen, derartige Acylverbindungen mit drei und vier Atomen Schwefel herzustellen. Für die Bereitung der zweifach geschwefelten Vertreter fanden wir ein neues Verfahren in der direkten Acylierung von Hydrodisulfid.

Für die Gewinnung von Polysulfiden der Carbonsäuren aus den Wasserstoffpersulfiden, mit der wir uns zunächst beschäftigten, kommen die meisten der üblichen Acylierungsmethoden nicht in Betracht, vor allem wegen der großen Empfindlichkeit der höheren Schwefelwasserstoffe gegen basische Substanzen und gegen gesteigerte Temperatur. Andererseits bleiben Säurechloride unter milden Bedingungen ohne erkennbare Einwirkung auf Hydropersulfide. Zum Ziele kamen wir erst, als wir im wasserfreien Chlorzink ein geeignetes Mittel fanden, um aus dem Gemisch von Wasserstoffpersulfid mit gewissen Säurechloriden Halogenwasserstoff schon bei Zimmertemperatur abzuspalten. Der Vorgang, welcher bei Verwendung von Hydrodisulfid zu Acyldisulfiden, mit Hydrotrisulfid zu Acyltrisulfiden führt, läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Das Zinksalz ist in die Gleichung, welche nur das Endergebnis der Reaktion ausdrücken soll, nicht aufgenommen. Wahrscheinlich bilden sich aber als Zwischenprodukte zinkhaltige Stoffe, vielleicht in der Weise, daß sich zunächst das Säurehalogenid mit dem Zinksalz verbindet zu einem System, welches sich leicht mit den Hydropersulfiden umsetzt. Beachtenswert ist jedenfalls, daß verhältnismäßig geringe Mengen des Metallsalzes, die nur dem Bruchteil eines Mol-äquivalentes entsprechen, für die Durchführung der Reaktion genügen²⁾.

¹⁾ Da wir im Folgenden nur die zweifach acylierten Persulfide von der allgemeinen Formel $Acyl.S_x.Acyl$ mit beiderseits gleichem Säurerest beschreiben, sind unter den Ausdrücken Acylpersulfide, Acylpolysulfide, Benzoyltrisulfid usw. stets die in bezug auf den Rest der organischen Säuren symmetrischen Diacylsulfide zu verstehen.

²⁾ Es scheint wenig bekannt zu sein, daß auch bei der Acylierung alkoholischer oder phenolischer Hydroxylgruppen mit Hilfe von Säurechloriden häufig die Abspaltung der Salzsäure durch sehr geringe Mengen Chlorzink wesentlich erleichtert wird, z. B. werden Glykol, Phenol, Guajacol, Resorcin und Pyrogallol durch einen geringen Überschuß von Benzoylchlorid

Was die Bildung von Acyldisulfiden, $R.CO.S_2.CO.R$, aus Hydrodisulfid betrifft, so haben wir uns darauf beschränkt, die Herstellung der Disulfide des Benzoyls, des Phenyl-acetyls, sowie Gewinnung und Eigenschaften des noch nicht bekannten Anisoyl-disulfids (*p*-Methoxybenzoyl-disulfids) zu untersuchen. Denn eine größere Anzahl von Säuredisulfiden ist schon auf anderem Wege erhalten und in zahlreichen Veröffentlichungen anderer Forscher eingehend beschrieben.

Dagegen waren Trisulfide der Carbonsäuren von der Formel $R.CO.S_3.CO.R$ noch ganz unbekannt. Das Hydrotrisulfid läßt sich nun, entsprechend der zuvor angeführten Gleichung, in Gegenwart von Zinkchlorid durch manche Säurechloride direkt acylieren, und wir erhielten auf diesem Wege in recht glatter Reaktion das — als Abkömmling der Essigsäure besonders bemerkenswerte — Acetyltrisulfid, $(CH_3.CO)_2S_3$, sowie das fettaromatische Phenylacetyltrisulfid, $(C_6H_5:CH_2.CO)_2S_3$.

Auch Benzoylchlorid reagiert in Gegenwart von Zinkchlorid lebhaft mit Hydrotrisulfid. Dabei entsteht aber nicht das erwartete Benzoyltrisulfid, sondern es tritt Verkürzung der Schwefelkette ein, und in guter Ausbeute läßt sich Benzoyldisulfid als Endprodukt der Reaktion gewinnen. Ähnlich führt die Einwirkung des Chlorids der Anissäure auf Hydrotrisulfid zum Anisoyldisulfid. Wir begegnen hier einer Erscheinung, welche an das wiederholt¹⁾ beobachtete Bestreben der Verbindungen von der Art des Hydrotrisulfids erinnert, ihren Schwefelkomplex zu verkleinern und in Disulfide überzugeben. Immerhin ist es überraschend, daß bei der Einwirkung der beiden aromatischen Acylchloride auf das Hydrotrisulfid der Abbau der Schwefelkette sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und recht vollständig vollzieht, während er bei der Bereitung der Trisulfide von Essigsäure und Phenyl-essigsäure ganz ausbleiben scheint.

Man könnte geneigt sein, die Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Hydrotrisulfid so zu deuten, daß zunächst wohl das erwartete Benzoyltrisulfid, $C_6H_5.CO.S_3.CO.C_6H_5$, entsteht, daß dieses aber sofort unter Verlust eines Schwefelatoms in das Disulfid übergeht. Diese Auffassung verliert aber an Wahrscheinlichkeit dadurch, daß uns auf andere Weise die Darstellung von Trisulfiden der Benzoessäure und Anissäure gelungen ist, und zwar auf

bei 20° oder wenig erhöhter Temperatur unter Entbindung von freiem Chlorwasserstoff mit guter Ausbeute und erschöpfend benzyliert, wenn man etwas Zinksalz zusetzt. Ähnliches gilt für die Acylierung von Mercaptanen, wie wir uns besonders bei Benzylmercaptan überzeugten.

¹⁾ B. 41, 1977 [1908]; J. pr. [2] 82, 478 [1910].

einem Wege, bei dem sich die Trisulfidkette erst während der Reaktion bildet. Auch erwiesen sich diese beiden Trisulfide immerhin als verhältnismäßig beständige Substanzen. Es wird darum richtiger sein, die Verkürzung der Schwefelkette auf dem Weg vom Hydrotrisulfid zum Benzoyldisulfid in einem früheren Stadium des Prozesses zu suchen. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß gleich zu Beginn der Reaktion das Hydrotrisulfid abgebaut wird oder noch besser, daß zunächst Monobenzoyl-hydrotrisulfid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot S_3 \cdot H$, entsteht, daß dieses aber ein Schwefelatom abspaltet, noch ehe es sich mit einem zweiten Molekül Säurechlorid umgesetzt hat.

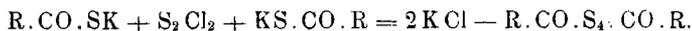
Aus der eben besprochenen Besonderheit kann man für die praktische Darstellung von Benzoyl- oder Anisoyldisulfid Nutzen ziehen. Diese gestaltet sich nämlich recht bequem, wenn man die Chloride der beiden Säuren auf das leicht zugängliche sogen. »rohe Wasserstoffpersulfid«¹⁾ einwirken läßt. Die darin enthaltenen schwefelreichen Wasserstoffsulfide werden dabei abgebaut, genau wie es zuvor beim Hydrotrisulfid beschrieben ist.

Besseren Erfolg als mit der direkten Acylierung des Hydrotrisulfids hatten wir, als wir zur Darstellung von Benzoyltrisulfid das Schwefeldichlorid, S_2Cl_2 , auf Salze der Thio-benzoessäure einwirken ließen. Das Chlorid reagiert z. B. im indifferenten Lösungsmittel mit zwei Molekülen Kalium-thiobenzoat schon bei 0° recht glatt unter Bildung von Chlorkalium und, wenn für völligen Ausschluß von Wasser gesorgt ist, entsteht unter Verknüpfung der beiden Reste der Thiosäure durch das Schwefelatom des Chlorids das gesuchte Trisulfid:



Nach dem gleichen Verfahren läßt sich das Trisulfid der Anissäure aus Schwefeldichlorid und thio-anissaurem Kalium²⁾ gewinnen.

Es lag nahe, die Versuche auch auf das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , auszudehnen, um mit seiner Hilfe noch schwefelreichere Acylpersulfide aufzubauen:



Das Experiment ist in der Tat gelungen und hat ohne Schwierigkeit die Tetrasulfide des Benzoyls und Anisoyls geliefert. Diese Tetrasulfide leiten sich ab von einem hypothetischen Schwefelwasserstoff H_2S_4 , der vielleicht in dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf schwefelreiche Alkalipolysulfide enthalten ist,

¹⁾ B. 41, 1965 [1908].

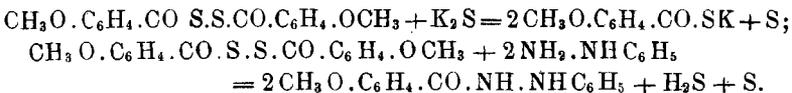
²⁾ Die Bereitung dieses Salzes aus dem Chlorid der Anissäure und Kaliumsulfid, sowie die Eigenschaften der freien Thio-anissäure werden im Versuchsteil geschildert.

bisher aber in reiner Form nicht daraus hat abgeschieden werden können.

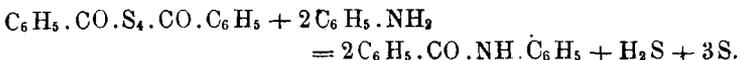
Die von uns untersuchten Acylpersulfide sind, mit Ausnahme des bei Zimmertemperatur flüssigen Trisulfids der Essigsäure, wohl krystallisierte, farblose oder nur schwach gefärbte Substanzen. Sie sind etwas beständiger als die Wasserstoffpersulfide, für deren Acylderivate man sie ansprechen kann. Immerhin zeigen auch die Trisulfide der Phenyl-essigsäure, der Benzoesäure und Anissäure und die Tetrasulfide der beiden zuletzt genannten Säuren im Gegensatz zu den sehr beständigen Disulfiden schon nach mehrtägigem Stehen die Merkmale erheblicher Zersetzung. Das Acetyltrisulfid verändert sich an feuchter Luft noch rascher.

Die leichte Spaltung der Disulfide durch Alkalien, Ammoniak, primäre und sekundäre Amine ist bekannt und besonders beim Benzoyldisulfid in der Literatur eingehend beschrieben worden¹⁾.

Ganz in Einklang mit den bisherigen Erfahrungen wird auch das Anisoyldisulfid durch Alkalien, Schwefelalkalien und Amine rasch zersetzt. Die beiden folgenden Gleichungen geben die Aufspaltung durch Kaliumsulfid und durch Phenylhydrazin wieder:



Ähnlich verhalten sich nun die höher geschwefelten Acylsulfide, nur daß bei ihrer Zersetzung eine dem vermehrten Schwefelgehalt entsprechende größere Menge Schwefel in elementarer Form abgespalten wird. So reagiert das Benzoyltetrasulfid mit Anilin derart, daß unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Schwefel Benzanilid entsteht:



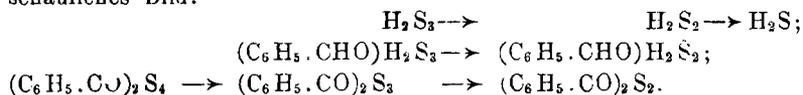
Charakteristisch für die höheren Acylpolysulfide ist ihre Tendenz, unter Abspaltung von Schwefel in die entsprechenden Disulfide überzugehen. Sie ist bei allen untersuchten Tetra- und Trisulfiden in starkem Maße ausgeprägt und macht sich besonders bei Gegenwart schwach basischer Substanzen geltend, sofern diese nicht noch weitergehende Spaltung bewirken.

¹⁾ Vergl. Cloez, A. 115, 27 [1860]; Kekulé und Linnemann, A. 123, 278 [1862]; Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff, Z. 1868, 353; Busch und Stern, B. 29, 2148 [1896]; v. Braun, B. 36, 2271 [1903]; Fromm, A. 348, 144 [1906]; Fromm und Schmoldt, B. 40, 2861 [1907]; Binz und Marx, B. 40, 3855 [1907].

Besonders empfindlich sind die Trisulfide der Essigsäure und der Phenyl-essigsäure gegen Alkohol. Das kristallisierte Phenylacetyl-trisulfid verwandelt sich z. B. schon in das entsprechende Disulfid, wenn es nur kurze Zeit mit Alkohol in Berührung bleibt.

Bei der Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin auf Benzoyltetra-sulfid sind wir einem stufenweisen Abbau der Schwefelkette begegnet und konnten als erstes Umwandlungsprodukt das Benzoyl-trisulfid fassen. Das gelang auch bei vorsichtiger Behandlung des Tetrasulfids mit thio-benzoesaurem Kalium, während bei intensiverer Einwirkung des Salzes Abbau bis zum Disulfid erfolgte. Dementsprechend glückt die Darstellung der Trisulfide und Tetra-sulfide von Benzoessäure und Anissäure durch Einwirkung von Schwefelchloriden auf die Salze der geschwefelten Säuren dann am besten, wenn man jeden Überschuß dieser Salze vermeidet. Sonst erhält man leicht unreine Produkte oder, bei Verwendung feuchter Lösungsmittel, nur die Disulfide.

Die Neigung der Acylpersulfide, einen Teil ihres Schwefels aus dem Molekül auszustoßen, bildet ein Seitenstück zu dem früher beschriebenen Abbau der freien Wasserstoffpersulfide¹⁾ und ihrer Aldehyd-Additionsprodukte²⁾, der ebenfalls schrittweise erfolgt. Die folgende Gegenüberstellung gibt davon ein anschauliches Bild:



Sie deutet aber auch einen beachtenswerten Unterschied zwischen den Wasserstoffpersulfiden und ihren Acylderivaten an. Während nämlich das Hydrodisulfid ein sehr zersetzlicher Stoff ist, der das Bestreben hat, in gewöhnlichen Schwefelwasserstoff überzugehen, zeigen unter den Acylpolysulfiden nur die Glieder vom Trisulfid an aufwärts persulfid-artigen Charakter. Die zugehörigen Disulfide sind im allgemeinen sehr beständige Substanzen³⁾, welche jahrelang ohne Veränderung aufbewahrt werden können. Dementsprechend findet der Abbau der Acylpersulfide gewöhnlich bei der Disulfidstufe sein Ende.

Acetyl-trisulfid; $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{S}_3\cdot\text{COCH}_3$.

Die Darstellung des Acetyltrisulfids gelingt recht glatt, wenn man Hydrotrisulfid in Gegenwart von Chlorzink mit über-

¹⁾ B. 41, 1972 und 1977 [1908].

²⁾ J. pr. [2] 82, 478 [1910].

³⁾ Eine Ausnahme bildet anscheinend das Disulfid der Essigsäure, weil es nach Kekulé und Linnemann (A. 123, 278 [1862]) durch Wasser hydrolytisch zersetzt wird.

schüssigem Acetylchlorid behandelt. Leider erschweren die unangenehmen Eigenschaften der Verbindung ihre völlige Reinigung in hohem Grade.

10 g durch Ausfrieren gereinigtes Hydrotrisulfid wurden in einem geräumigen Gefäß mit 30 g Acetylchlorid (4 Mol.) versetzt, die Mischung auf -10° abgekühlt und etwas wasserfreies Chlorzink zugesetzt. Bei langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur setzte bald eine lebhaftere Chlorwasserstoff-Entwicklung ein, die etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. anhielt. Nun wurde die gelbe Flüssigkeit mit Eiswasser durchgeschüttelt, diese Operation mehrmals mit neuem Eiswasser wiederholt, das Öl im Scheidetrichter abgetrennt, zur Entfernung des suspendierten Wassers mit Chlorcalcium¹⁾ geschüttelt und filtriert. Diese Operationen wurden wegen der Empfindlichkeit des Präparates gegen Wasser möglichst rasch und bei möglichst tiefer Temperatur ausgeführt.

Das nur schwach gefärbte Rohprodukt erstarrte vollständig, wenn es einige Zeit in einer Chlorcalcium-Eis-Kältemischung aufbewahrt wurde. Wir haben versucht, das nach teilweiser Krystallisation abgeschiedene Trisulfid in einem besonders konstruierten, einfachen Saugapparat unter Feuchtigkeitsabschluß abzufiltrieren, um so ein ganz reines Präparat zu erhalten. Zwei derartige Produkte gaben folgende Analysenzahlen:

I. 0.3312 g Sbst.: 0.3202 g CO_2 , 0.1055 g H_2O . — 0.3148 g Sbst.: 1.2472 g BaSO_4 . — II. 0.2372 g Sbst.: 0.2322 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1740 g Sbst.: 0.6350 g BaSO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_3$ (182.28). Ber. C 26.34, H 3.32, S 52.78.
Gef. I. » 26.38, » 3.56, » 54.45.
» II » 26.71, » 3.62, » 50.17.

Die demnach noch nicht ganz reinen Präparate bildeten in frisch bereitetem Zustand schwach grünlich-gelbe, dickflüssige Öle von geringem, lauchartigen, dabei faden Geruch, die unterhalb -20° farblos wurden und die sich bei -30° bis -40° allmählich in eine Krystallmasse von großen Blättern oder auch Nadeln verwandelten. Beim Auftauen trat zwischen -19° und -17° Verflüssigung ein. Eines von diesen Präparaten zeigte $d_4^{22} = 1.3423$. Schon nach wenigen Stunden ließen auch die besten Präparate an dem zunehmenden Geruch nach Thio-essigsäure bzw. Essigsäure und Schwefelwasserstoff die beginnende Zersetzung erkennen.

Das Acetyltrisulfid mischt sich in jedem Verhältnis mit Chloroform, Benzol, Essigester, Äther und Aceton und löst sich auch erheblich in Petroläther. In Wasser ist es wenig löslich, zersetzt sich aber in Berührung damit bei Zimmertemperatur allmählich. Von Alkohol wird es leicht aufgenommen, aber ziemlich schnell unter Ab-

¹⁾ Das Chlorcalcium war zuvor einige Zeit mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Über die Notwendigkeit, beim Arbeiten mit Wasserstoffpersulfiden alle Gefäße mit Salzsäure auszudunsten, vergl. B. 41, 1967 [1908].

scheidung von Schwefel (bisweilen in der irisierenden Form) verändert. Mit Dimethylanilin findet starke Gelbfärbung und ebenfalls sehr schnelle Veränderung unter Schwefel-Ausscheidung statt. Bei der Einwirkung von Anilin bildet sich neben Schwefelwasserstoff und Schwefel Acetanilid. In der Hitze zersetzt sich das Trisulfid wie das Acetyl-disulfid¹⁾, wobei hauptsächlich Essigsäure, Thioessigsäure und Acetylsulfid entstehen. Es kann darum nicht destilliert werden. Wird Acetyl-trisulfid in ein Gemisch von Alkohol und konz. Schwefelsäure gegossen, so bildet sich Wasserstoffper-sulfid, dessen Geruch mehrere Stunden lang wahrzunehmen ist.

Phenylacetyl-trisulfid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Ein eiskaltes Gemisch von 5 g Hydrotrisulfid und 22 g Phenyl-essigsäurechlorid (fast 3 Moleküle) wurde mit einigen Stücken wasser-freiem Chlorzink versetzt. Bei Zimmertemperatur setzte rasch die Entwicklung von Salzsäuregas ein und war bald so lebhaft, daß sie ab und zu durch kurze Eiskühlung gemäßigt werden mußte. Nach etwa einer Stunde war ein dicker Krystallbrei entstanden. Deshalb wurde etwas Schwefelkohlenstoff zugesetzt und noch 2—3 Stdn. bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung auf 40—45° erwärmt. Die noch warm vom ungelösten Chlorzink abge-gos-ene Flüssig-keit schied bei starkem Abkühlen und besonders nach Zusatz von Petrol-äther reichliche Mengen von Krystallen ab, die zur Reinigung mehr-mals in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Petroläther wieder ab-geschieden wurden. Ausbeute 12 g oder 56 % der Theorie (auf Hy-drotrisulfid berechnet).

Zur Analyse wurde nochmals aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und im Vakuum-Exsiccator auf konstantes Gewicht gebracht.

0.2622 g Sbst.: 0.5506 g CO_2 , 0.1010 g H_2O . — 0.2538 g Sbst.: 0.5366 g $BaSO_4$. — 0.1764 g Sbst.: 0.3690 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{14}O_2S_3$ (334.40). Ber. C 57.44, H 4.22, S 28.77.

Gef. » 57.29, » 4.31, » 29.04, 28.74.

Das Molekulargewicht wurde nach der Gefrierpunktmethode in Benzol-lösung zu 313 (Mittelwert aus fünf wenig von einander abweichenden Be-stimmungen) gefunden.

Das Phenylacetyl-trisulfid bildet farblose, oft langgestreckte sechs-seitige Platten, die nach sehr geringem Sintern bei 85—86° schmelzen. Beim Aufbewahren zer-setzt es sich allmählich. Es löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in warmem Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer dagegen in kaltem Petroläther.

¹⁾ Kekule, A. 90, 311 [1854]; Kekulé und Linnemann, A. 123, 278 [1862]; Davies, B. 24, 3551 [1891].

Von Alkohol wird es schon in der Kälte und besonders rasch in der Wärme zum Disulfid abgebaut (Schmp. 60°, Gef. 21.47 % S). Daneben entsteht elementarer Schwefel. Mit Phenylhydrazin liefert das Trisulfid neben Schwefelwasserstoff und Schwefel das Phenylhydrazid der Phenyl-essigsäure vom Schmp. 172—173°.

Darstellung von Phenylacetyl-disulfid aus Hydrodisulfid.

Das Disulfid der Phenyl-essigsäure wurde schon vor längerer Zeit von T. B. Johnson¹⁾ durch Oxydation der Phenyl-thioessigsäure an der Luft und durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Jod erhalten.

Für die Darstellung aus Hydrodisulfid haben wir ein Gemisch von 9 g Phenyl-acetylchlorid und 2 g frisch destilliertem Hydrodisulfid nach Zusatz von etwas wasserfreiem Zinkchlorid einige Stunden unter Feuchtigkeitsabschluß bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis die Salzsäure-Entwicklung zu Ende war, dann die dickflüssige Reaktionsmasse nach Abtrennung vom Chlorzink wiederholt mit ziemlich viel warmem Benzin ausgelaugt und das nach dem Einengen der Extrakte erhaltene Disulfid erst aus einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Petroläther und dann aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2321 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.5375 g CO₂, 0.0977 g H₂O. —
0.2192 g Sbst.: 0.3431 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₂S₂ (302.33). Ber. C 63.53, H 4.67, S 21.22.

Gef. » 63.18, » 4.71, » 21.39.

Der Schmelzpunkt wurde bei 60—61°, also fast genau so gefunden, wie ihn Johnson angibt. Unser Präparat war ziemlich schwer löslich in warmem Petroläther, leichter in warmem Ligroin, Methyl- und Äthylalkohol, recht leicht in Aceton und Chloroform.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydropersulfide: Bildung von Benzoyl-disulfid.

Ein Gemisch von Benzoylchlorid mit einem der Wasserstoffpersulfide läßt bei Zimmertemperatur keinerlei Umsetzung erkennen. Dagegen findet lebhafte Salzsäure-Entwicklung statt, wenn man der Flüssigkeit etwas Zinkchlorid zufügt. Es ist dabei gleichgültig, ob man Hydrodisulfid, Trisulfid oder rohes Persulfid anwendet. Denn in allen Fällen bildet sich ohne weiteres Benzoyldisulfid. Schwefelreichere Abkömmlinge der Benzoesäure sind bisher bei dieser Umsetzung nicht beobachtet worden.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll hier nur die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Hydrotrisulfid geschildert werden.

¹⁾ T. B. Johnson und Mitarbeiter, Am. Soc. 28, 1454 [1906].

Zu einer Lösung von 30 g Benzoylchlorid und 10 g reinem Hydrotrisulfid in 20 ccm Schwefelkohlenstoff wurden einige Stücke granuliertes, wasserfreies Chlorzink gegeben. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Bildung färbte sich die Flüssigkeit erst gelbrot, dann tiefrot. Als nach wenigen Stunden die Gasentwicklung beendet war, wurde mechanisch von ungelösten Chlorzink getrennt und Petroläther zugegeben, solange sich die Abscheidung der sechsseitigen Tafeln des Benzoyldisulfids noch vermehrte. Ausbeute 29 g, entspr. 50—55 % der Theorie.

Nach der Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther schmolz das Präparat gegen 136°; der Schmelzpunkt sank aber auf 130—131°, als nochmals unter Zusatz von etwas Alkohol krystallisiert wurde. Beide Präparate zeigten die richtige Zusammensetzung.

I. Präparat vom Schmp. 136°:

0.2568 g Sbst.: 0.5750 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.2385 g Sbst.: 0.4078 g BaSO₄.

II. Präparat vom Schmp. 131°:

0.1847 g Sbst.: 0.4137 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 0.1890 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀O₂S₂ (274.29). Ber. C 61.27, H 3.67, S 23.38.

Gef. I. » 61.08, » 3.93, » 23.49.

» II. » 61.11, » 3.72, » 23.50.

Bei Anwendung von Hydrodisulfid verläuft die Bildung des Benzoylderivates, wie schon erwähnt, ganz ähnlich, nur ist die Reaktion etwas lebhafter. Ausbeute an reinem Präparat über 60% der Theorie.

Die präparative Darstellung des Benzoyldisulfids wird recht bequem, wenn man zur Umsetzung mit Benzoylchlorid statt der reinen Hydropersulfide das Gemisch von Wasserstoffpersulfiden verwendet, welches man beim Eingießen von Natriumpolysulfid-Lösung in überschüssige Salzsäure erhält und das ohne Mühe in großer Menge bereitet werden kann¹⁾. Man kann dabei ohne weiteres nach der oben für Hydrotrisulfid angegebenen Vorschrift arbeiten, und die Ausbeute ist auch hier recht befriedigend.

Benzoyl-trisulfid, C₆H₅.CO.S₃.CO.C₆H₅.

Wie oben erwähnt, führt die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydrotrisulfid unter Anwendung von Zinkchlorid als Katalysator nicht zu dem erwarteten Trisulfid, sondern ergibt unter Abbau der Schwefelkette Benzoyldisulfid. Dagegen gelingt die Darstellung des Benzoyltrisulfids in recht befriedigender Weise, wenn man thio-benzoesaures Kalium mit Schwefeldichlorid behandelt:

¹⁾ I. Bloch und F. Höhn, B. 41, 1965 [1908].

Zu einer Lösung von 5 g Schwefeldichlorid ¹⁾ in 150 ccm trockenem Chloroform fügt man unter Eiskühlung in mehreren Anteilen 7 g fein gepulvertes thio-benzoensaures Kalium und schüttelt jedesmal kräftig durch. Dabei findet unter geringer Selbsterwärmung rasche Umsetzung und Abscheidung von Chlorkalium statt. Man bewahrt noch kurze Zeit unter öfterem Umschütteln auf, filtriert dann und verdampft unter vermindertem Druck auf wenige Kubikzentimeter. Auf Zusatz von Petroläther erfolgt rasch starke Krystallisation. Nach kurzem Stehen in Eis saugt man ab und wäscht mit Petroläther nach. Ausbeute 4.5 g oder 74% der Theorie (auf das angewandte Kaliumsalz berechnet).

Das Präparat ist schon recht rein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165—167° (korr.). Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzin unter gleichzeitigem Zusatz eines Tropfens Schwefelchlorid — eine Maßregel, deren Bedeutung gleich besprochen werden soll — steigt der Schmelzpunkt auf 167—168° (korr.).

Man kann bei der Darstellung des Benzoyltrisulfids auch mit einem Überschuß des thio-benzoensauren Salzes arbeiten.

Verwendet man z. B. auf 1 g Schwefeldichlorid 150 ccm trocknes Chloroform und 6.5 g Kaliumsalz (fast 4 Mol.), so erhält man nach dem Filtrieren, Verdampfen des Chloroforms und Versetzen mit Benzin 2.8 g an rohem krystallisiertem Trisulfid oder über 90% der Theorie (auf das Schwefelchlorid berechnet). Nach zweimaligem Umkrystallisieren ist der Schmp. 165—166° (korr.), also fast der gleiche, wie er zuvor angegeben wurde. Immerhin ist das erste Verfahren empfehlenswerter, weil im zweiten Fall das überschüssige Kaliumsalz langsam verändernd auf das gebildete Trisulfid einwirken kann.

0.1621 g Sbst. (im Vakuum-Exsiccator getrocknet): 0.3261 g CO₂, 0.0458 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 0.4331 g BaSO₄. — 0.1816 g Sbst. (anderes Präparat): 0.4167 g BaSO₄.

C₁₁H₁₀O₂S₃ (306.36). Ber. C 54.87, H 3.29, S 31.41

Gef. » 54.88, » 3.16, » 31.40, 31.52.

Das Trisulfid bildet meist flache, schief abgesechnittene Prismen. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther, schwerer in Schwefelkohlenstoff und nur recht wenig in Petroläther. Eine eigentümliche Veränderung, die auf Polymorphie zu beruhen scheint, erfährt es beim Umkrystallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln. Löst man z. B. in der mehrfachen Menge warmem Chloroform und bringt nach kurzem Stehen durch Zugabe von Petroläther wieder zur Krystallisation, so erhält man ohne wesentlichen Verlust ein Präparat von viel tieferem und meist unscharfem Schmelzpunkt. Dieses krystallisiert gewöhnlich in langgestreckten, sechsseitigen Platten, die beim langsamen Erhitzen im Capillarrohr häufig gegen

¹⁾ Zu unseren Versuchen dienten verschiedene von Kahlbaum bezogene Präparate. Über ihre Darstellung vergl. Ph. Ch. 65, 297 [1909].

90° sintern und dann teilweise schmelzen, weiterhin wieder größtenteils fest werden, um bei 122—123° (korr.) völlig zu einer sich bald rotfärbenden Flüssigkeit zu schmelzen. Manchmal ist die Sinterung gering, und es erfolgt dann erst gegen 122° Verflüssigung. Taucht man eine Probe in ein vorgewärmtes Bad von 110°, so erfolgt sofort völlige Schmelzung. Durch erneute Umkrystallisation eines derartigen Präparates aus dem Gemisch von Chloroform und Petroläther oder aus Schwefelkohlenstoff werden die Schmelzerscheinungen nicht mehr geändert.

0.2469 g eines solchen Präparates: 0.4940 g CO₂, 0.0717 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.4067 g BaSO₄. — 0.1631 g eines zweiten Präparates: 0.3704 g BaSO₄.

Gef. C 54.59, H 3.25, S 31.50, 31.20.

Übrigens läßt sich auch der umgekehrte Prozeß, die Rückverwandlung des niedriger schmelzenden Präparates in das vom Schmp. 167° durchführen. Hierfür genügt es, dasselbe in der zuvor beschriebenen Weise aus einem Gemisch von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Petroläther unter Zusatz von etwas Schwefelchlorid umzukrystallisieren.

Benzoyl-tetrasulfid, C₆H₅.CO.S₄.CO.C₆H₅.

Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Schwefelchlorür, S₂Cl₂, auf thio-benzoësaures Kalium, und man kann bei ihrer Bereitung ganz ähnlich verfahren, wie es eben für die Herstellung des Benzoyltrisulfids geschildert wurde. Aus 7 g thio-benzoësaurem Salz und 3 g Schwefelchlorür wurden so 5.4 g Tetrasulfid erhalten entspr. 80% der Theorie.

Das Rohprodukt war nach einmaliger Krystallisation aus einem Gemisch von trockenem Chloroform und Petroläther rein.

0.1697 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3077 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.2198 g Sbst.: 0.6041 g BaSO₄.

C₁₄H₁₀O₂S₄ (338.43). Ber. C 49.66, H 2.98, S 37.90.

Gef. » 49.47, » 3.07, » 37.76.

Das Benzoyltetrasulfid bildet nahezu farblose, flache Prismen oder breite Krystallblätter. Größere Krystalle zeigen eine schwache grünlich-gelbe Färbung. Es schmilzt bei 83—84° nach sehr geringem Sintern. Wird es in Gegenwart von etwas Schwefelchlorür umkrystallisiert, so steigt sein Schmelzpunkt noch um 2—3°. Es löst sich leicht in Chloroform, wenig schwerer in Benzol und Aceton, erheblich schwerer in Essigester, warmem Äther und Ligroin. Auch von warmem Alkohol wird es in erheblicher Menge gelöst, aber in der Hitze erfolgt bald Veränderung unter Schwefel-Abspaltung, und

schließlich wird es bis zum Disulfid abgebaut. Kalter Alkohol wirkt nur recht langsam ein. Mit Anilin und mit Phenylhydrazin reagiert das Tetrasulfid analog dem Disulfid: unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von elementarem Schwefel (3 Atome) entsteht das Anilid bzw. Phenylhydrazid der Benzoesäure. Ganz anders ist die Einwirkung des *N*-Dimethyl-anilins, welches als tertiäre Base keinen substituierbaren Wasserstoff mehr am Stickstoff enthält. Die Schwefelwasserstoff-Bildung bleibt daher aus, und es erfolgt lediglich unter Schwefel-Abspaltung eine Verkürzung der Schwefelkette. Zum Beispiel sind wir bei dem folgenden Versuch einem Abbau des Benzoyl-tetrasulfids zum Trisulfid begegnet.

Die Lösung von 1 g Tetrasulfid in 2 ccm trockenem Chloroform wurde nach Zusatz von 2 Tropfen Dimethylanilin bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 24 Stdn. waren schon erhebliche Mengen millimeterlanger, farbloser Prismen abgeschieden und daneben in geringer Menge einige gut ausgebildete gelbe Schwefelkrystalle. Nach 3 Tagen wurde abgesaugt (0.3 g), der elementare Schwefel mechanisch entfernt, der Rest in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden. Die Substanz sinterte jetzt beim Erhitzen im Capillarrohr stark gegen 87°, wurde weiterhin wieder fest und verflüssigte sich bei 122—123° (korr.). Beim Eintauchen in ein Bad von 110° trat sofort klare Schmelze ein. Das sind dieselben Erscheinungen wie bei der niedriger schmelzenden Modifikation des Benzoyl-trisulfids, für deren Vorliegen auch der Schwefelgehalt der Verbindung sprach (Gef. S 31.30. Ber. 31.37).

Die Empfindlichkeit des Tetrasulfids gegen schwach basische Substanzen ist so groß, daß es genügt, die Chloroform-Lösung des Tetrasulfids kurze Zeit mit einer geringen Menge festem Kalium-thio-benzoat zum Sieden zu erhitzen, um völlige Verwandlung ins Disulfid zu bewirken. Der Abbau vollzieht sich besonders rasch, wenn die Lösung Feuchtigkeit enthält. Unter geeigneten Umständen, nämlich wenn man das Tetrasulfid mit dem Salz bei gewöhnlicher Temperatur und in wasserfreiem Chloroform zusammenbringt, gelingt es auch hier, nach einiger Zeit als erste Stufe der Zersetzung das Benzoyl-trisulfid zu isolieren.

Will man bei der Bereitung des Benzoyltetrasulfids die zersetzende Wirkung des thio-benzoesauren Salzes auf das Reaktionsprodukt ganz vermeiden, so arbeitet man zweckmäßig, wie es zuvor angegeben wurde, mit einem Überschuß von Schwefelchlorür.

Anisoyl-disulfid, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{S}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$.

Man erhält das Disulfid bei der Einwirkung von Jod, Ferrisalzen oder anderen Oxydationsmitteln auf das Kaliumsalz der Thio-anisäure, und andererseits bei der Behandlung von Hydropersulfiden

(H_2S_2 , H_2S_3 oder sogen. rohem Wasserstoffpersulfid) mit Anissäurechlorid in Gegenwart von Chlorzink. Als Beispiel für die zweite Bereitungsweise, die zunächst beschrieben werden möge, genügt es, die Darstellung aus dem Hydrodisulfid anzuführen.

Ein eiskaltes Gemisch von 10 g Hydrodisulfid und 52 g Anissäurechlorid (2 Mol.) wurde mit 1–2 g gekörntem Chlorzink versetzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung färbte sich die Flüssigkeit erst gelb und später rot. Da sich nach einstündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur reichlich Krystalle abgeschieden hatten, die den gleichmäßigen Fortgang der Reaktion störten, wurden 20–30 ccm Schwefelkohlenstoff zugegeben. Nach etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. war die Salzsäure-Bildung beendet. Der Krystallbrei ließ sich leicht mechanisch vom ungelösten Chlorzink abtrennen. Gewicht des rohen Disulfids nach Absaugen und Waschen mit Petroläther 30 g, entsprechend 60% der Theorie. Das Rohprodukt ließ sich durch Lösen in Chloroform und Wiederabscheiden mittels Petroläther leicht reinigen.

0.1701 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.0634 g H_2O . — 0.2755 g Sbst.: 0.3880 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (334.33). Ber. C 57.45, H 4.22, S 19.18.
Gef. » 57.26, » 4.17, » 19.35.

Das Anisoyldisulfid bildet meist nur schwach gefärbte, flache Nadeln oder derbe, flächenreiche Formen. Manchmal ist es durch geringe Mengen von Verunreinigungen himbeerrot gefärbt. Es schmilzt bei 121–122° (korr.). Die Schmelze färbt sich bei weiterem Erhitzen rasch dunkelrot. Es löst sich ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und Benzol, auch reichlich in heißem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, viel schwerer in heißem Ligroin und nur sehr wenig in Petroläther. Dem Benzoyldisulfid gleicht es in seiner Beständigkeit, denn es ist jahrelang unverändert haltbar. Von Alkalien wird es leicht gespalten, ebenso von Ammoniak und Aminen. Mit Phenylhydrazin liefert es unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung *symm.* Anisoyl-phenyl-hydrazin (Schmp. 175°).

Zur Bereitung des Disulfids aus der weiter unten beschriebenen Thioanissäure versetzt man die wäßrige Lösung ihres Kaliumsalzes mit einer wäßrigen Jod-jodkalium-Lösung unter dauerndem Umschütteln, bis die braune Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Dabei fällt in reichlicher Menge ein nahezu farbloser Niederschlag aus. Man fügt jetzt noch eine geringe Menge Kaliumsalz zur Beseitigung des überschüssigen Jods zu, saugt ab und wäscht mit Wasser. Die Ausbente ist sehr befriedigend. Zur Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Das Produkt schmilzt wie das zuvor beschriebene Präparat bei 121–122° (korr.). Den gleichen Schmelzpunkt zeigen Gemische der beiden Substanzen.

Umgekehrt geht das Disulfid bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelkalium über in das Salz der Thioanissäure, für dessen

Bereitung aber die Darstellung aus Anissäurechlorid und Schwefelkalium, die jetzt kurz beschrieben werden soll, wegen ihrer bequemeren Ausführung vorzuziehen ist.

Thio-anissäure (*p*-Methoxy-thiobenzoesäure),
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$.

Zu einer verdünnten alkoholischen Kaliumsulfid-Lösung läßt man unter guter Kühlung die berechnete Menge einer Lösung von Anisoylchlorid in wenig trockenem Äther tropfen, filtriert von dem sofort abgeschiedenen Chlorkalium ab und dampft stark ein. Dabei scheidet sich das Kaliumsalz der Thio-anissäure krystallinisch ab. Es wird durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt, wobei man die Abscheidung durch Zusatz von Äther vervollständigen kann.

0.1788 g Sbst. (im-Vakuum-Exsiccator über H_2SO_4 getr.): 0.0759 g K_2SO_4 .
 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{SK}$ (206.27). Ber. K 18.96. Gef. K 19.15.

Das thio-anissaure Kalium löst sich leicht in Wasser mit schwach gelber Farbe. Die stark verdünnte Lösung gibt farblose Niederschläge mit Silber-, Blei- und Mercurisalzen. Eisenchlorid-Lösung erzeugt dunkelbraune Flocken, die sich mit violetter Farbe in Äther lösen; beim Schütteln mit überschüssigem Ferrisalz wird die Ätherlösung wieder entfärbt.

Zur Bereitung der freien Thio-anissäure wurde die wäßrige Lösung des analysenreinen Kaliumsalzes mit wenig mehr als der berechneten Menge verd. Salzsäure unter guter Kühlung versetzt. Die ausfallenden Krystalle wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser zur Reinigung in wenig Aceton gelöst, durch Wasserzusatz wieder abgeschieden und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1911 g Sbst.: 0.3989 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.2141 g Sbst.: 0.2995 g BaSO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (168.17.) Ber. C 57.11, H 4.79, S 19.07.
 Gef. » 56.95, » 4.90, » 19.22.

Die Thio-anissäure bildet farblose Nadelchen, welche bei 82—83° schmelzen. In kaltem Wasser löst sie sich fast gar nicht, dagegen ziemlich reichlich in warmem Petroläther und in Ligroin und sehr leicht in kaltem Alkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und Chloroform mit schwach gelber Farbe.

Anisoyl-tetrasulfid, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{S}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$.

Zu seiner Bereitung fügt man 5 g gut gepulvertes thio-anissaures Kalium unter Umschütteln in mehreren Portionen bei 0° zur Lösung von 2 g Schwefelchlorür in 100 ccm trockenem Chlo-

reform und schüttelt das Gemisch noch einige Zeit bei Zimmertemperatur. Man dampft dann die filtrierte Lösung unter geringem Druck auf ein kleines Volumen ein und fügt Petroläther zu, worauf die Krystallisation des Tetrasulfids erfolgt. Ausbeute 3.5 g oder 73% der Theorie (auf das angewandte Kaliumsalz berechnet). Zur Reinigung wurde wiederholt in warmem Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther wieder abgeschieden.

0.2321 g Sbst. (bei 45° und 12 mm getr.): 0.4093 g CO₂, 0.0728 g H₂O.
— 0.1667 g Sbst.: 0.3875 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S₄ (398.43). Ber. C 48.21, H 3.54, S 32.19.

Gef. » 48.11, » 3.51, » 31.93.

Das Tetrasulfid bildet kaum gefärbte, mikroskopische, meist zentrisch vereinigte Nadelchen, die nach geringem Sintern bei 104—105° (korr.) schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, viel schwerer in Äther und sehr schwer in Petroläther. Von Alkohol wird es, wenn auch verhältnismäßig langsam, zersetzt. Gegen Ammoniak, primäre und sekundäre Amine verhält es sich ganz ählich wie Benzoyltetrasulfid.

Anisoyl-trisulfid, CH₃O.C₆H₄.CO.S₃.CO.C₆H₄.OCH₃.

Zur Lösung von 0.7 g Schwefeldichlorid in 150 ccm trockenem Chloroform wurden unter Schütteln und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung in 3 Portionen innerhalb weniger Minuten 5 g fein gepulvertes thio-anissaures Kalium gefügt. Es wurde noch kurze Zeit bei der gleichen Temperatur tüchtig durchgeschüttelt, filtriert und der größte Teil des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verdampft. Die abgeschiedene krystallinische Masse vermehrte sich noch auf Zusatz von Petroläther. Ausbeute 2.35 g oder über 94% der Theorie. Durch Lösen in warmem, trockenem Chloroform, dem etwas Schwefelchlorid zugesetzt war, Abkühlen und Zusatz von Petroläther wurde das Trisulfid mit einem Schmelzpunkt von 168—169° (unkorr.) erhalten (dabei ging die Menge auf etwa 2 g zurück).

Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert, nach dem Absaugen mit Petroläther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Paraffin getrocknet.

0.1485 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1167 g Sbst.: 0.2248 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S₃ (366.4). Ber. C 52.42, H 3.85, S 26.26.

Gef. » 52.80, » 3.56, » 26.46.

Der Schmelzpunkt des Anisoyltrisulfids ist, ebenso wie der des weiter oben beschriebenen Derivats der Benzoesäure, abhängig von der Art der Umkrystallisation. Wenn wir es auf die eben geschil-

derte Art in Gegenwart von Schwefelchlorid oder -chlorür aus der Chloroform-Lösung abschieden, so erhielten wir farblose, mikroskopische Nadeln, die, wie erwähnt, scharf bei 168—169° schmolzen. War dagegen die Krystallisation in Abwesenheit von Chlorschwefel erfolgt, so wurden Präparate von tieferem und ganz unscharfem Schmelzpunkt erhalten. Schon nach einmaliger Krystallisation des reinen hochschmelzenden Präparates aus einem Gemisch von Chloroform mit Petroläther sank er sehr stark. Ein solches Präparat begann bereits unter 110° stark zu sintern und schmolz völlig zwischen 150 und 160°. Wiederholung der Krystallisation unter Zusatz von Schwefelchlorid gab leicht wieder die Substanz vom scharfen Schmp. 169°.

Das Trisulfid ist leicht löslich in warmem Chloroform, etwas schwerer in warmem Benzol, ferner in warmem Essigäther und Schwefelkohlenstoff, recht schwer in Petroläther.

Hrn. Dr. F. Höhn sind wir für seine wertvolle Hilfe bei diesen Versuchen sehr zu Dank verpflichtet.

118. Max Bergmann und Ignaz Bloch: Zur Kenntnis der chemischen Natur des Schwefelchlorids (Schwefeldichlorids).

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1920.)

Die in der voranstehenden Abhandlung beschriebene Bildung der Trisulfide von Benzoesäure und Anissäure bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf die Kaliumsalze der geschwefelten Carbonsäuren verdient besondere Beachtung, weil sich bei dieser Reaktion das Schwefelchlorid, dessen Individualität wiederholt angezweifelt worden ist¹⁾, ganz wie ein einheitlicher Körper der Formel SCl_2 verhält. Denn der Übergang des Schwefels aus dem Chlorid in die Trisulfide erfolgt so glatt, daß von letzteren 70—90% der Theorie ohne Schwierigkeit in krystallinischer Form erhalten werden. Schon vor 20 Jahren haben Troeger und Hornung²⁾ die Einwirkung von Zweifachchlorschwefel auf sulfinsaure und

¹⁾ Vergl. z. B. Carius, A. **106**, 291 [1858]; **110**, 209 [1859]; O. Ruff und G. Fischer; B. **36**, 418 [1903]. Auch in dem neu erschienenen Lehrbuch der anorgan. Experimentalchemie von K. A. Hofmann (Braunschweig, 1919, 2. Aufl.) findet sich die Ansicht vertreten, daß das sogen. Schwefeldichlorid wahrscheinlich ein Gemenge von Schwefelchlorür mit Schwefeltetrachlorid sei.

²⁾ J. pr. [2] **60**, 113 [1899].