

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.]

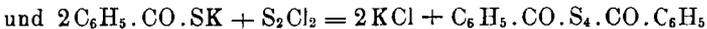
(Eingegangen am 9. April 1920.)

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 ist<sup>1)</sup>, 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 Hornung<sup>2)</sup> die Einwirkung von Zweifachchlorschwefel auf sulfinsaure und

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **60**, 113 [1899].

thio-sulfonsaure Salze studiert und dabei sogen. Trithionverbindungen ( $R.SO_2.S.SO_2.R$ ) bzw. Pentathionate ( $R.SO_2.S_3.SO_2.R$ ) erhalten, ein Resultat, welchem sich die von uns erhaltenen Befunde in qualitativer Hinsicht vollständig anpassen. Leider enthält die Mitteilung dieser Autoren keinerlei Angaben über die erzielten Ausbeuten. Da aber im Gegensatz hierzu Holmberg<sup>1)</sup> angibt, daß bei Umsetzung von Schwefeldichlorid mit Mercaptanen Gemische verschiedener Sulfide (hauptsächlich von Disulfid und Tetrasulfid) entstanden sind, z. B. aus Äthylmercaptan und Schwefeldichlorid neben einander Äthylidisulfid und Äthyltetrasulfid, so haben wir Gewicht darauf gelegt, uns von der Einheitlichkeit unserer mittels Schwefelchlorid dargestellten Trisulfide zu überzeugen. Wäre das Schwefeldichlorid, wie es verschiedentlich vermutet worden ist, eine Lösung von Chlor oder von Chlor und Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür<sup>2)</sup>, so wäre bei seiner Umsetzung mit thio-benzoesaurem Kalium nach den Gleichungen:



in der Hauptsache die Bildung von Benzoyltetrasulfid (Schmp. 83—84°) und von Benzoyldisulfid (Schmp. gegen 136°) zu erwarten gewesen. Ein Gemisch dieser beiden Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis könnte bei der Analyse die Anwesenheit eines Trisulfids vortäuschen. Wir haben diese Frage beim Derivat der Benzoesäure etwas eingehender geprüft und konnten feststellen, daß unsere Benzoyltrisulfid-Präparate sich ganz anders verhielten als künstliche Gemenge aus Disulfid und Tetrasulfid. Während z. B. ein äquimolekulares Gemisch dieser beiden Stoffe sehr unscharf und in der Hauptsache bei 76—77° schmilzt und bei wiederholtem Umlösen seine Zusammensetzung stetig ändert, schmilzt das Benzoyltrisulfid scharf bei 165° und wird durch fraktioniertes Lösen oder Fällen nicht in Produkte von verschiedenem Schwefelgehalt zerlegt. Auch sind bei den künstlichen Gemischen von Benzoyldisulfid und Benzoyltetrasulfid nicht die eigentümlichen Schmelzerscheinungen zu beobachten, wie wir sie für das reine Trisulfid beschrieben und mit einer Polymorphie des letzteren erklärt haben.

Äquimolekulare Gemische aus Di- und Tetrasulfid zeigten auch nach inniger mechanischer Durchmischung keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern die Verflüssigung zog sich von 76° bis über 100° hin. Beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther unter Zusatz von Schwefelchlorid (vergl. S. 971) wurde ein Gemisch spießiger Platten mit un-

<sup>1)</sup> A. 359, 81 [1908].

<sup>2)</sup> Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Mercaptane vergl. Klason, J. pr. [2] 15, 214; B. 20, 3413 [1887].

deutlichen mikroskopischen Knollen erhalten, welches sich bei der Schmelzprobe fast ganz wie die mechanisch hergestellte Mischung verhielt. Bei wiederholtem Umlösen mit oder ohne Zusatz von Schwefelchlorid fand ein langsames Ansteigen des Schmelzintervalls und gleichzeitig ein Rückgang des Schwefelgehalts statt, was auf eine Anreicherung an Disulfid hindeutet.

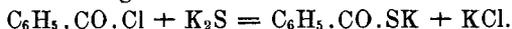
Ebenso wie die Bestimmungen des Molekulargewichtes durch Beckmann<sup>1)</sup> spricht also auch das Verhalten bei den von uns untersuchten chemischen Umsetzungen für die Auffassung des Schwefeldichlorids als eines chemischen Individuums und für die Berechtigung der Formel  $\text{SCl}_2$ .

#### 114. Max Bergmann: Notiz über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1920.)

Die Umsetzung gleicher Moleküle Benzoylchlorid und Schwefelkalium führt nach Engelhardt, Latschinoff und Malyscheff<sup>2)</sup> in alkoholischer Lösung zum Kaliumsalz der Thio-benzoessäure:



Bei der Behandlung dieses Salzes mit einem zweiten Molekül Benzoylchlorid soll dann Benzoylsulfid entstehen:



Viel verwickelter ist aber der Vorgang, wenn man Schwefelkalium in alkoholischer Lösung von vornherein mit 2 Mol. Benzoylchlorid zusammenbringt. Benzoylsulfid bildet sich nur in recht bescheidenem Umfang. Dagegen entstehen beträchtliche Mengen von Benzoyldisulfid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , sowie einer Verbindung von der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$ . Sie schmilzt bei  $141^\circ$ , ist in Wasser kaum löslich und läßt sich vom Benzoyldisulfid recht bequem trennen auf Grund ihrer größeren Beständigkeit gegen alkoholisches Ammoniak.

Einen Anhalt für die Beurteilung ihrer Struktur lieferte die Einwirkung von Hydrazin. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entstand dabei neben anderen Stoffen das Benzal-benzoylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>3)</sup>, also eine Substanz, die

<sup>1)</sup> Beckmann, Z. a. Ch. **51**, 96 [1906]; Beckmann und Junker, Z. a. Ch. **55**, 371 [1907]; Beckmann, Ph. Ch. **65**, 289 [1909]; vergl. auch Costa, G. **20**, II 367 [1890]; Oddo, G. **31**, II 222 [1901].

<sup>2)</sup> Z. **1868**, 353; vergl. auch Cloez, A. **115**, 27 [1860] und Weddige, J. pr. [2] **4**, 59 [1871].

<sup>3)</sup> Struve, J. pr. [2] **50**, 301 [1894].