

255. Hans Lecher und Kurt Simon: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, VI. ¹⁾: Die formalen Schwefel-Analoga der aromatischen Diazoverbindungen.

[Vorläufige Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. z. München.]

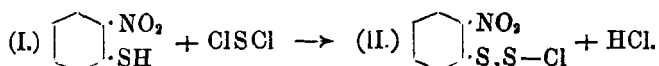
(Eingegangen am 3. August 1921.)

Die formalen Schwefel-Analoga der aromatischen Diazoverbindungen müssen zwischen einer Arylgruppe und einem reaktionsfähigen anorganischen Rest zwei Schwefelatome enthalten: ArS_2X .

Das von uns kürzlich ²⁾ beschriebene *o*-Nitro-phenylschwefelrhodanid, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{S}-\text{S}\cdot\text{C}:\text{N}$, erfüllt diese Bedingungen nicht, weil die Cyangruppe mit dem benachbarten Schwefel den Rhodankomplex bildet, welcher infolge seiner negativen Natur anscheinend in polaren Gegensatz zum Arylschwefelrest tritt. Auch bei den Umsetzungen des Rhodans $\text{N}:\text{C}\cdot\text{S}-\text{S}\cdot\text{C}:\text{N}$ treten fast ausschließlich die Schwefelcyangruppen, nicht die Cyanreste in Reaktion.

Ganz anders verhält sich das Schwefelchlorür $\text{Cl}-\text{S}\cdot\text{S}-\text{Cl}$, in welchem die Chloratome in einem gewissen polaren Gegensatz zur Gruppe $-\text{S}\cdot\text{S}-$ stehen. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch in Verbindungen des Typus $\text{Ar}\cdot\text{S}_2-\text{Cl}$ das Chlor reaktionsfähig sein wird. Derartige Stoffe sind die formalen Schwefel-Analoga der aromatischen Diazoverbindungen $\text{Ar}\cdot\text{N}_2-\text{X}$, und die weitere Untersuchung wird lehren, durch welche Eigenschaften und Reaktionen tatsächlich eine Parallele gegeben ist. Bis zu dieser Feststellung schieben wir auch die Nomenklatur auf.

Die Verbindung (II.) des gesuchten Typus erhielten wir nun durch Umsetzung von *o*-Nitro-phenylmercaptan (I.) mit Schwefeldichlorid unter bestimmten Versuchsbedingungen:



4.1 g Schwefeldichlorid (Kahlbaum) wurden in 50 ccm trockenem Äther gelöst. Diese Lösung wurde unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und unter kräftigem Turbinieren durch Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wurde — unter andauerndem Rühren und Kühlen — mit dem Eintropfen einer Lösung von 6.2 g reinstem *o*-Nitro-thiophenol in 50 ccm Äther begonnen. Es schieden sich allmählich in Äther schwer lösliche Nebenprodukte (0.6—0.7 g) ab, welche zwar noch nicht näher untersucht wurden, aber jedenfalls durch Umsetzung von 1 Mol. SCl_2 (und wohl auch S_2Cl_2 und Cl_2)

¹⁾ V. Mitteil.: B. 54, 2223 [1921].

²⁾ IV. Mitteilung, B. 54, 632 [1921].

mit 2 Mol. Mercaptan entstanden. Nachdem die Mercaptanlösung in 20—30 Min. zugetropft war, wurde die Kältemischung entfernt. Sobald sich das Reaktionsprodukt bis über den Taupunkt der Luft erwärmt hatte, wurde rasch filtriert. Das gelbe Filtrat, welches nach Chlorwasserstoff und Chlor-Schwefel-Verbindungen roch, enthielt die gewünschte Verbindung. Es wurde in eine runde Glasschale gebracht und im Chlorcalcium-Exsiccator unter vermindertem Druck eingedunstet, wobei ein allzu rasches Wegsieden des Äthers vermieden wurde. Dabei schieden sich in der Mitte prächtige, gelbe, glitzernde Krystalle ab, während sich am Rand eine etwas dunkler gelbe Krystallkruste ansetzte. Nachdem aller Äther und Chlorwasserstoff abgesaugt war, wurde der Exsiccator mit trockner Luft gefüllt und ein Schälchen mit Antipyrin eingebracht. Das Rohprodukt enthielt nämlich immer noch etwas S_2Cl_2 und SCl_2 , die sich am besten im Vakuum über Antipyrin entfernen lassen, welches beide Verbindungen glatt aufnimmt¹⁾. Der wieder evakuierte Exsiccator wurde über Nacht im Eisschrank gelassen und dann wieder mit trockner Luft gefüllt; ein Geruch nach Chlorschwefel war nun kaum noch wahrnehmbar. Die Krystallkrusten am Rand der Schale wurden verworfen, das Haufwerk schöner Krystalle in ihrer Mitte (4.4 g) wurde in 50 ccm trockenem Äther gelöst. Die Lösung wurde von geringen ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und wiederum in der beschriebenen Weise eingedunstet. Die schöne Krystallisation in der Mitte der Schale wurde zu den Analysen und der Molekulargewichts-Bestimmung verwendet, nachdem sie im Vakuum über Antipyrin und Ätzkali zur Konstanz getrocknet war (Eisschrank!). An reinem Produkt wurden so 2.8 g erhalten.

Gelbe, wohlausgebildete Krystalle, die bei ca. 55° zu sintern beginnen und von 62—63° schmelzen.

0.1876 g Sbst.: 0.2270 g CO_2 , 0.0357 g H_2O . — 0.2121 g Sbst.: 12.5 ccm N (24°, 719 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.1012 g AgCl. — 0.1994 g Sbst.: 0.1272 g AgCl. — 0.1818 g Sbst.: 0.1174 g AgCl. — 0.1178 g Sbst.: 0.2450 g $BaSO_4$.

$C_8H_4O_2NClS_2$ (221.65).

Ber. C 32.50, H 1.82, N 6.32, Cl 16.00, S 28.93.

Gef. » 33.01, » 2.13, » 6.41, » 16.19, 15.78, 15.98, » 28.56.

¹⁾ P. Hölztzcke, Inaug.-Dissert. d. Universität Rostock, Göttingen 1891, S. 47. — F. v. Konek-Norwall, *Mathematikai és természettudományi Értesítő* 25, 363 [1907]; bei dieser Gelegenheit möchte ich Hrn. v. Konek auf seine Reklamation (B. 53, 1666 [1920]) erwidern, daß ich in der Tat von seiner Arbeit über das Diantipyrlydisulfid und dessen Quecksilber-Addition keine Kenntnis hatte und auch kaum haben konnte, da die Untersuchung in einer ungarischen Zeitschrift (vergl. obiges Zitat) veröffentlicht und in unserer chemischen Sammel-literatur (Richters Lexikon, Chemisches Zentralblatt) nicht berücksichtigt wurde.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 51.2$):

Substanzmenge	Benzolmenge	Gefrierpunkts- Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0.1576 g	18.736 g	0.199°	216 ¹ / ₂
0.3413 »	» »	0.423°	220 ¹ / ₂
0.5407 »	» »	0.656°	225

Sehr leicht löslich in den üblichen indifferenten organischen Lösungsmitteln. Nur kaltes Gasolin löst schwerer; eine Reinigung durch Umkrystallisieren aus Gasolin haben wir wieder aufgegeben, da der Körper teilweise schmierig ausfiel. Wasser und feuchte Luft zersetzen rasch unter Salzsäure-Bildung. Alkoholisches Kali löst mit roter Farbe.

256. W. Dieckmann: Über die Bestimmung von Enolen nach der Kupferacetat-Methode W. Hiebers.

[Mitteil. aus d. Chem. Laboratorium d. bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. Juni 1921.)

Die vor kurzem von W. Hieber¹⁾ vorgeschlagene Methode der Enolbestimmung mit Kupferacetat hält der Prüfung nicht stand. Sie beruht auf der Voraussetzung, daß die komplexen Kupfersalze der Enole unter den Versuchsbedingungen (in alkoholisch-chloroformischer Lösung bei Gegenwart der molekularen Menge Kupferacetat) durch die äquivalente Menge Essigsäure keine Spaltung erfahren. Diese Voraussetzung trifft zwar für die Kupfersalze stark saurer Enole, z. B. des α -Mesityloxyd-oxalesters, nicht aber für die Kupfersalze des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen von schwächer sauren Eigenschaften zu:

Versetzt man Kupfer-acetessigester (1 Mol.) in alkoholisch-chloroformischer Lösung mit den äquivalenten Mengen Kupferacetat-Lösung (1 Mol.) und Essigsäure (2 Mol.), gießt in Wasser und hebt die abgeschiedene Chloroform Schicht ab — verarbeitet also nach den Angaben Hiebers —, so finden sich in der Chloroform-Schicht nur ca. 15% des angewandten Kupferacetessigesters wieder.

Kupfer-acetessigester, Kupferacetat und Essigsäure können also in äquivalenten Mengen in der alkoholisch-chloroformischen Lösung nicht nebeneinander bestehen, sondern reagieren miteinander unter Einstellung eines Gleichgewichts, in dem nur ca. 15% des vorhandenen Acetessigesters in Form des Kupfersalzes vorhanden sind.

¹⁾ B. 54, 902 [1921].