

Jedoch kann kein Zweifel bestehen, daß hier wieder auf 4 At. Jod 1 Mol. Jodkalium kommt, daß also die Methyl-cycloacetale von Acetol und Acetoin Jod und Jodkalium im selben Verhältnis aufnehmen, wie es Stärke tut<sup>7)</sup>. Ich glaube deshalb, daß in der Stärke, ähnlich wie in unseren Cyclo-acetalen, Sauerstoff-Brücken<sup>8)</sup> mit ausgesprochenen Affinitätsresten vorhanden sind, welche die Bindung von Jod-Jodkalium vermitteln. Damit steht meiner Meinung nach die Tatsache durchaus nicht in Widerspruch, daß die Jodstärke leicht dissoziierbar ist, und daß die Aufnahme des Halogens durch das Jod den Adsorptionsgesetzen gehorcht. Die Fragestellung: »Adsorption oder chemische Bindung?« scheint mir in solchen Fällen überhaupt nicht sehr glücklich zu sein.

Nach einem ganz anderen Typus als unsere Cyclo-acetale und Stärke vereinigen sich die sogenannten Polyamylosen, welche der *Bacillus macerans* aus Stärke bildet, mit den Halogenen. Ihre Jod- und Brom-Additionsverbindungen enthalten keinen Halogenwasserstoff<sup>9)</sup>. Hierin findet die chemische Verschiedenheit der Amylosen von der Stärke, die ihrerseits kein freies Halogen aufnimmt, ihren deutlichen Ausdruck.

Die Mittel für diese Untersuchung verdanke ich zum Teil dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Frl. Charlotte Witte habe ich für ihre wertvolle Hilfe bei den Versuchen bestens zu danken.

#### 144. Hans Lecher und Fritz Holschneider: Phenyl-schwefelchlorid.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 10. März 1924.)

Das Phenyl-schwefelchlorid,  $C_6H_5 \cdot S \cdot Cl$ , der einfachste Vertreter der von Zincke entdeckten und untersuchten Aryl-schwefelchloride<sup>1a)</sup>, war bisher unbekannt. Literaturangaben über verschiedene Reaktionen<sup>2)</sup>, bei welchen die Bildung dieses Chlorids oder des entsprechenden Bromids möglich gewesen wäre, ermutigten wenig zu Versuchen, die Verbindung darzustellen. Zincke<sup>3)</sup> hielt sie für unbeständig, Lecher und Wittwer<sup>4)</sup> vermuteten, daß ihre Darstellung aus Chlor und Thiophenol oder Diphenyl-

<sup>7)</sup> Mylius, B. 20, 688 [1887]. Die Feststellung, daß Jod von Stärke nur bei Anwesenheit von Jodwasserstoff oder seinen Salzen in erheblichem Maße aufgenommen wird, kann ich dahin ergänzen, daß auch Jodwasserstoff und Jodkalium nur bei Gegenwart von freiem Halogen in reichlicher Menge absorbiert werden.

<sup>8)</sup> Sie brauchen nicht 1,2-Struktur zu haben.

<sup>9)</sup> H. Pringsheim und F. Eißler, B. 46, 2968 [1913], 47, 2571 [1914]. Allerdings liegen bisher scheinbar nur Bestimmungen des Gesamthalogens als Silberhalogenid vor.

<sup>1)</sup> D. R. P. angemeldet.

<sup>1a)</sup> Eine Zusammenstellung der Literatur über Aryl-schwefelchloride findet man B. 55, 1474—1475 [1922].

<sup>2)</sup> Schiller und Otto, B. 9, 1637 [1876]; Deuß, R. 28, 136 [1909]; Bourgeois und Abraham, R. 30, 407 [1911]; Zincke, B. 44, 771 [1911]; Fries und Schürmann, B. 47, 1202 [1914].

<sup>3)</sup> B. 51, 752 Anm. [1918].

disulfid durch Kernchlorierung unmöglich gemacht würde. Deshalb sind wir vom Phenyl-schwefelrhodanid<sup>4)</sup> ausgegangen und haben dieses zunächst mit Diäthylamin ins Diäthylamid der Benzol-sulfensäure verwandelt:  $C_6H_5 \cdot S \cdot SCN + 2(C_2H_5)_2NH \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH, HSCN$ . Durch Chlorwasserstoff wurde dieses Amid in Phenyl-schwefelchlorid und Diäthylamin-Hydrochlorid gespalten:  $C_6H_5 \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2 + 2HCl \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot Cl + (C_2H_5)_2NH, HCl$ .

Die neue Verbindung ließ sich leicht durch Vakuumdestillation isolieren und schien beständig zu sein. Wir haben daraufhin den Umweg über das Rhodanid verlassen und das Phenyl-schwefelchlorid ohne Schwierigkeit auch direkt aus Thiophenol und Chlor erhalten.

Die Aryl-schwefelchloride wurden bisher aus den Mercaptanen oder Disulfiden in der Weise dargestellt, daß man Chlor in die Lösung der Schwefelverbindung einleitete. Geht man von den Mercaptanen aus, so erfolgt dann die Bildung des endgültigen Reaktionsproduktes in drei Phasen. In der ersten entsteht aus Mercaptan und Chlor Aryl-schwefelchlorid: I.  $Ar \cdot SH + Cl_2 \rightarrow Ar \cdot S \cdot Cl + HCl$ . Dieses reagiert in der zweiten Reaktionsphase sofort mit einem anderen Molekül Mercaptan unter Disulfid-Bildung: II.  $Ar \cdot S \cdot Cl + HS \cdot Ar \rightarrow ArS \cdot SAr + HCl$ . In der dritten Phase muß dann das Disulfid durch Chlor wieder aufgespalten werden: III.  $ArS \cdot SAr + Cl_2 \rightarrow 2Ar \cdot S \cdot Cl$ .

Nach diesem Verfahren kann somit die Darstellung eines Aryl-schwefelchlorids nur gelingen, wenn das Chlor leichter die Schwefel-Brücke als den Kern des Disulfids angreift. Die Methode hat sich daher bei allen Disulfiden bewährt, welche relativ schwer chlorierbare aromatische Reste enthalten; andernfalls stellen die Phasen II und III einen schädlichen Umweg dar. Dagegen folgt die primäre Reaktion zwischen Chlor und Mercaptanen stets der Gleichung I, da die Erfahrung lehrt, daß immer die SH-Gruppe vor der Arylgruppe angegriffen wird. Man kann diese erste Reaktionsphase meistens festhalten, wenn man das Mercaptan zu Chlor bringt, welches man in geringem Überschuß hält. So gelingt es leicht, Thiophenol mit Chlor in vorzüglicher Ausbeute zum Chlorid der Benzol-sulfensäure umzusetzen<sup>4a)</sup>.

Die Konstitution des Phenyl-schwefelchlorids wurde durch die folgenden Umsetzungen bewiesen:

1.  $C_6H_5 \cdot S \cdot Cl + 2(C_2H_5)_2NH \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2 + (C_2H_5)_2NH, HCl$ .
2.  $2C_6H_5 \cdot S \cdot Cl + Zn \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_5 + ZnCl_2$ .
3.  $C_6H_5 \cdot S \cdot Cl + HS \cdot C_{10}H_7 \rightarrow C_6H_5 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 + HCl$ .

Das Phenyl-schwefelchlorid ist eine intensiv rote Flüssigkeit, welche dem Schwefeldichlorid,  $SCl_2$ , in Geruch und Farbe zum Verwechseln ähnlich ist. Schwefeldichlorid läßt vom sichtbaren Teil des Spektrums nur rotes Licht durch, bei 9 mm Schichtdicke die Wellenlängen zwischen 610 und 690  $\mu\mu$ , bei 13 mm zwischen 615 und 685  $\mu\mu$ , bei 40 mm zwischen 650 und 680  $\mu\mu$ ; Phenyl-schwefelchlorid läßt bei 8 mm Schichtdicke die Wellenlängen zwischen 585 und 690  $\mu\mu$ , bei 22 mm zwischen 610 und 680  $\mu\mu$  durch, also etwas mehr Gelb als  $SCl_2$ , doch ist das Absorptionsspektrum beider Verbindungen sehr ähnlich. Der Chromophor ist in beiden

<sup>4)</sup> B. 55, 1474 [1922].

<sup>4a)</sup> Aus Diphenyldisulfid und Chlor erhält man Phenyl-schwefelchlorid in weniger guter Ausbeute.

Fällen sicher die lockere S-Cl-Bindung. Das Schwefelchlorür mit seinen festeren S-Cl-Bindungen ist bei gewöhnlicher Temperatur nur gelb, in der Hitze aber orange; bei einer Schichtdicke von 16 mm werden in der Kälte die Wellenlängen von 510—680  $\mu\mu$ , in der Hitze nur von 540—680  $\mu\mu$  durchgelassen. Dieser Thermochromie-Erscheinung geht eine Lockerung der S-Cl-Bindung parallel, da das Schwefelchlorür bei seinem Siedepunkte bereits ein wenig dissoziiert<sup>5)</sup>. Daß Thermochromie in vielen Fällen durch eine Valenz-Auflockerung verursacht wird, also die »Vorstufe einer thermischen Dissoziation«<sup>6)</sup> ist, wurde bereits 1915 von Lecher<sup>7)</sup> betont und am charakteristischen Beispiel des Thiophenolquecksilbers bewiesen, woran wir erinnern möchten, da neuerdings W. Biltz<sup>6)</sup> die gleiche Ansicht ausgesprochen hat.

### Beschreibung der Versuche.

Diäthylamid der Benzol-sulfensäure,  $C_6H_5 \cdot S \cdot N(C_2H_5)_2$ .

1. Aus Phenyl-schwefelrhodanid und Diäthylamin: Aus einer Lösung von  $\frac{1}{20}$  Mol. Dirhodan in 100 ccm absol. Äther und einer Mischung von  $\frac{1}{40}$  Mol. Thiophenol mit 25 ccm trockenem Äther wurde nach Lecher und Wittwer<sup>4)</sup> eine Lösung von Phenyl-schwefelrhodanid dargestellt. Diese wurde langsam zu einer gekühlten Mischung von  $\frac{1}{20}$  Mol. Diäthylamin mit 25 ccm trockenem Äther getropft, wobei sich Diäthylamin-Hydrochlorid abschied. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Reaktionsprodukt aus ihr durch Vakuumdestillation isoliert; Ausbeute 70% der Theorie.

2. Aus Phenyl-schwefelchlorid und Diäthylamin: Eine Lösung von 3 g Phenyl-schwefelchlorid in 30 ccm trockenem Äther wurde zu einer Mischung von 3.1 g Diäthylamin mit 50 ccm absol. Äther unter Umschwenken und Kühlen getropft, wobei Diäthylamin-Hydrochlorid ausfiel. Aus der ätherischen Lösung wurden durch Destillation 2.9 g reines Diäthylamid der Benzol-sulfensäure gewonnen.

Das Diäthylamid der Benzol-sulfensäure ist eine farblose Flüssigkeit von würzigem eigenartigem Geruch, der gleichzeitig an Diphenyldisulfid erinnert, Sdp.<sub>3,5</sub> 90° (korr.).

0.1779 g Subst.: 0.4330 g  $CO_2$ , 0.1316 g  $H_2O$ . — 0.1652 g Subst.: 0.2123 g  $BaSO_4$ .

$C_{10}H_{16}NS$  (181.20). Ber. C 66.23, H 8.34, S 17.70. Gef. C 66.38, H 8.28, S 17.65.

Phenyl-schwefelchlorid (Benzol-sulfensäurechlorid),  
 $C_6H_5 \cdot S \cdot Cl$ .

1. Aus dem Diäthylamid der Benzol-sulfensäure: In eine eisgekühlte Lösung von 6 g dieses Amids in 150 ccm absol. Äther wurde trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es fiel Diäthylamin-Hydrochlorid aus, die Lösung färbte sich gelb. Sie wurde filtriert, der Äther abgesaugt, das Reaktionsprodukt durch Vakuumdestillation gewonnen, Ausbeute gegen 2 g.

2. Aus Thiophenol und Chlor: Durch ca. 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff, welche gut turbinert und mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt werden, leitet man einen langsamen Chlorstrom. Dazu läßt man eine Lösung von 6 g Thiophenol in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen. Die Flüssigkeit färbt sich rotgelb. Im Vakuum wird sofort überschüssiges Chlor entfernt,

<sup>5)</sup> A. H. W. Aten, Ph. Ch. 54, 55, 74 [1906]; E. Beckmann, Z. a. Ch. 51, 105 [1906], Ph. Ch. 65, 289 [1909].

<sup>6)</sup> Z. a. Ch. 127, 181 [1923].

<sup>7)</sup> B. 48, 526, 1425 [1915]; vergl. ferner »Untersuchungen über aromatische Disulfide«, Habilitationsschrift München 1920, Kapitel IV.

der Tetrachlorkohlenstoff und schließlich das Phenyl-schwefelchlorid abdestilliert. Die Ausbeute kommt bei richtig geleitetem Prozeß der theoretischen nahe. Da das Phenyl-schwefelchlorid sehr wasser-empfindlich ist, muß bei der Darstellung und Destillation die Luftfeuchtigkeit aufs peinlichste ferngehalten werden.

Das Phenyl-schwefelchlorid ist eine rote Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Riecht sehr ähnlich wie Schwefeldichlorid, doch enthält der Geruch auch eine an Thiophenol erinnernde Komponente, Sdp.<sub>2,5</sub> 51—54° (korr.), Sdp.<sub>9</sub> 73—75° (korr.). Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich größtenteils.

0.1702 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 0.1662 g Sbst.: 0.1629 g Ag Cl. — 0.1626 g Sbst.: 0.2622 g Ba SO<sub>4</sub><sup>8)</sup>

0.1728 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0522 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 0.1243 g Ag Cl. — 0.1596 g Sbst.: 0.2594 g Ba SO<sub>4</sub><sup>9)</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClS (144.57). Ber. C 49,80, H 3,49, Cl 24,53, S 22,18.

Gef. » 50,19, » 3,35, » 24,25, » 22,15<sup>8)</sup>.

Gef. » 50,43, » 3,38, » 24,37, » 22,32<sup>9)</sup>.

Umsetzung des Phenyl-schwefelchlorids mit Zinkstaub.

Versetzt man eine trockne ätherische Lösung von Phenyl-schwefelchlorid mit Zinkstaub, so tritt nach einigen Minuten lebhaftere Reaktion ein, die Flüssigkeit gerät ins Sieden und wird entfärbt. Das Filtrat vom Zinkstaub hinterläßt beim Eindunsten Diphenyldisulfid.

Umsetzung des Phenyl-schwefelchlorids mit β-Thionaphthol.

Ätherische Lösungen äquivalenter Mengen β-Thionaphthol und Phenyl-schwefelchlorid wurden vereinigt, wobei sofort Reaktion unter geringer Wärmeentwicklung und Entfärbung eintrat. Die Lösung wurde mit Lauge und Wasser vom Chlorwasserstoff, mit Chlorcalcium vom Wasser befreit und eingedampft. Es hinterließ annähernd die berechnete Menge Phenyl-β-naphthyl-disulfid<sup>4)</sup>, das aus Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

#### 145. F. Feigl: Über Verbindungen des vierwertigen Nickels mit Dimethylglyoxim, sowie über einen empfindlichen Nickel-Nachweis.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 17. März 1924.)

Bekanntlich sind lange Zeit hindurch, mit Ausnahme der höheren Nickeloxycide, keine Verbindungen erhalten worden, durch welche die Existenz eines Ni(III) oder Ni(IV) erwiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht worden wäre<sup>1)</sup>. Vom Nickel, einem Element der 8. Gruppe des periodischen Systems ist jedoch zu erwarten, daß es gleich dem Kobalt und Mangan auch in höherer Wertigkeitsstufe auftreten müsse; insbesondere vom Co(III) ist eine so große Zahl komplexer Verbindungen bekannt, daß es den Anschein hat, als würde erst eine gleichzeitige Nebenvalenz-Betätigung eine höhere Wertigkeitsstufe in Erscheinung treten lassen. In der Tat haben

<sup>8)</sup> Produkt aus dem Diäthylamid der Benzol-sulfensäure und HCl.

<sup>9)</sup> Produkt aus Thiophenol und Chlor.

<sup>1)</sup> vergl. C. Tubandt und W. Riedl, Z. a. Ch. 72, 219 [1911].