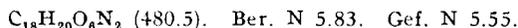


*N,N'*-[Diphenylen-(4,4')]-diphthalamidsäure (IV) aus Hydrazobenzol.

0.9 g Hydrazobenzol in 20 ccm Eisessig und 2.2 g Phthalsäureanhydrid in 20 ccm Eisessig werden bei etwa 40° gemischt. Nach 10 Min. beginnt die Ausscheidung eines weißen Niederschlags. Nach 1 Stde. wird er abgesaugt. Er löst sich leicht in 1-proz. Natriumcarbonat-Lösung und nach dem Ansäuern fällt Diphenylen-diphthalamidsäure wieder aus.



Aus der Lösung der Säure in heißer 10-proz. Natronlauge fällt nach dem Erkalten das schon bekannte, gut kristallisierbare Natriumsalz<sup>9)</sup> aus.

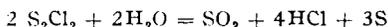


Beim Erhitzen geht Diphenylen-diphthalamidsäure leicht in Diphthalylbenzidin über<sup>9)</sup>.

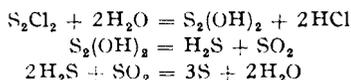
## 71. Horst Böhme und Erich Schneider: Struktur und Hydrolyse der Schwefelchloride.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 22. März 1943.)

Trotz vielfacher Bemühungen kennt man bisher kein widerspruchsfreies Bild von der Hydrolyse der Schwefelchloride. Die gebräuchlichste, in den meisten Lehrbüchern wiedergegebene Auffassung formuliert den Zerfall des fast ausschließlich untersuchten Dischwefeldichlorids durch die Gleichung

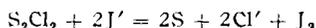


In Wirklichkeit verläuft die Reaktion aber durchaus nicht so einfach, und es konnten außer diesen Verbindungen auch Schwefelwasserstoff, Polythionsäuren und Schwefelsäure als Hydrolysierungsprodukte nachgewiesen werden<sup>1)</sup>. Man hat versucht, dieser Tatsache durch die Annahme gerecht zu werden, daß intermediär Thioschweflige Säure gebildet wird, die zu Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd disproportioniert, und daß die letztgenannten Verbindungen dann teilweise unter Bildung von Schwefel weiter reagieren.



Da auch die Entstehung von Polythionsäuren durch weitere Umsetzung von Sulfit mit Schwefel zu erklären ist, würde ein derartiger Reaktionsverlauf die Bildung aller bisher aufgefundener Hydrolysierungsprodukte verständlich machen mit Ausnahme der Schwefelsäure.

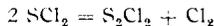
Eine andere bemerkenswerte Umsetzung des Dischwefeldichlorids ist die mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung. Hierbei werden unter Abscheidung von Schwefel zwei Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt.



Der Mechanismus dieser Reaktion, die sich zur maßanalytischen Bestimmung

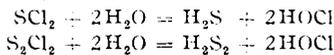
<sup>1)</sup> Z. B. B. Neumann u. E. Fuchs, Ztschr. angew. Chem. **38**, 277 [1925]; E. Noack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **146**, 239 [1925]; H. L. Olin, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 167 [1926].

des Dischwefeldichlorids gut eignet<sup>2)</sup>, ist bisher kaum diskutiert worden. Da die Reaktion im wäbr. Medium quantitativ verläuft, hat die Annahme wenig Wahrscheinlichkeit, daß dabei zunächst Dischwefeldijodid entsteht, das dann in derselben Art wie Schwefeldijodid in Schwefel und Jod zerfällt<sup>3)</sup>. Auch Schwefeldichlorid setzt sich in ähnlicher Weise mit Kaliumjodidlösung um, wobei es für die jodometrische Bestimmung ohne Belang ist, daß diese Verbindung bei Zimmertemperatur z. Tl. nach der Formel



zerfallen ist.

Es gelingt nun, alle erwähnten Umsetzungen einheitlich zu formulieren, wenn man annimmt, daß bei der Hydrolyse der genannten Schwefelchloride in erster Phase Schwefelwasserstoff bzw. Hydrodisulfid und Unterchlorige Säure entstehen.



Die gebildete Unterchlorige Säure wird nun bei der Umsetzung mit Wasser die Wasserstoff-Schwefel-Verbindungen in ähnlicher Weise, wie dies aus dem Schrifttum bekannt ist<sup>4)</sup>, zu Schwefel, Schwefliger Säure oder Schwefelsäure oxydieren, und auch die Bildung von Polythionsäuren ist gut verständlich. Werden die Schwefelchloride hingegen bei Gegenwart von Jod-Ionen hydrolysiert, so werden jetzt die Wasserstoff-Schwefel-Verbindungen nur bis zur Stufe des Schwefels oxydiert und die überschüssige Unterchlorige Säure oxydiert dann zunächst Jod-Ion zu Jod. Dies würde also bedeuten, daß die Größe des Redoxpotentials in der Reihenfolge  $\text{ HS—} \rightarrow \text{ J}' \rightarrow \text{ S}$  zur Unterchlorigen Säure abfällt. Wir konnten nun tatsächlich in Übereinstimmung mit dieser Auffassung im Versuch feststellen, daß wäbr. Lösungen von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Jod-Ionen und Wasserstoff-Ionen durch überschüssige Unterchlorige Säure nur bis zur Stufe des Schwefels oxydiert werden, da der Überschuß jodometrisch quantitativ zurückgemessen werden kann.

Aus der Annahme, daß bei der Hydrolyse der genannten Schwefelchloride neben Wasserstoff-Schwefel-Verbindungen Unterchlorige Säure entsteht, wäre zu schließen, daß in den Schwefelchloriden Schwefel der negative und Chlor der positive Bestandteil ist, wie man dies in entsprechender Weise auch beim StickstoffIII-chlorid und Dichlormonoxyd annimmt, die in wäbr. Lösung gleichfalls unter Bildung von Unterchloriger Säure zerfallen<sup>4)</sup>. Es wären somit nach den „Richtsätzen für die Benennung anorganischer Verbindungen“<sup>5)</sup>  $\text{ S}_2\text{Cl}_2$  richtiger als Dichlordisulfid und  $\text{ SCl}_2$  als Dichlorsulfid zu bezeichnen. Schwefeltetrachlorid wäre dann den Sulfoniumsalzen entsprechend  $\left[ \begin{array}{c} \text{ Cl—S—Cl} \\ | \\ \text{ Cl} \end{array} \right]^+ \text{ Cl}^-$  zu formulieren, wofür besonders spricht, daß diese Verbindung leicht ein Chlor als negativ geladenes Ion abgibt und mit komplexbildenden Halogeniden, wie Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid und Antimonpentachlorid unter

<sup>2)</sup> W. A. Felsing, S. B. Arenson u. F. J. Kopp, *Ind. engin. Chem.* **12**, 1054 [1920]; A. H. Spong, *Journ. chem. Soc. London* **1933**, 1547; H. Perret u. R. Perrot, *Bull. Soc. chim. France* [5] **1**, 1531 [1934]; H. P. Kaufmann, J. Baltés u. P. Mardner, *Fette u. Seifen* **44**, 338 [1937].

<sup>3)</sup> M. R. A. N. Rao, *Current Sci.* **6**, 63 [1937].

<sup>4)</sup> Vergl. Gmelin, *Handb. d. anorgan. Chem.*, 8. Aufl., Berlin 1927.

<sup>5)</sup> Vergl. H. Remy, *Die Chemie* **55**, 267 [1942].

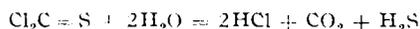
Bildung salzartiger Komplexe reagiert<sup>6)</sup>. Zu einer ähnlichen, wenn auch in der Polarität der Bindungen abweichenden Formulierung des Schwefeltetrachlorids sind übrigens schon früher J. Langmuir<sup>7)</sup> sowie T. M. Lowry<sup>8)</sup> auf Grund der Oktetttheorie gelangt.

Wie die Verhältnisse bei den übrigen Halogen-Schwefel-Verbindungen liegen, kann zunächst nur vermutet werden. Die Bromverbindungen werden wohl den Chloriden entsprechen, desgleichen die Jodide, soweit sie überhaupt beständig sind<sup>3)</sup>. Bei den Fluoriden spricht die Existenz des Schwefelhexafluorids hingegen dafür, daß hier das Halogen der negative und Schwefel der positive Bestandteil ist, wie dies ja auch beim Stickstoff-III-fluorid auf Grund seiner Hydrolyse zu schließen ist<sup>9)</sup>.

Auch für die organischen Schwefel-Halogen-Verbindungen scheint die neue Formulierung recht zweckmäßig zu sein. Wir konnten feststellen, daß Phenylschwefelchlorid sich mit wäßr. Kaliumjodidlösung in erwarteter Weise unter Bildung von Diphenyldisulfid und Freimachen von einem Äquivalent Jod umsetzt. Daß organische Schwefelchloride in dieser Weise reagieren, scheint bisher nicht bekannt zu sein. Der einzige Hinweis in dieser Richtung dürfte in einer Arbeit von H. Perret und R. Perrot<sup>2)</sup> zu finden sein, die feststellten, daß Perchlormethylmercaptan mit Alkali-jodidlösung unter Verlust von zwei Chloratomen und Bildung von Thiophosgen reagiert, wobei gleichzeitig zwei Äquivalente Jod in Freiheit gesetzt werden. Dieses Verhalten ist so zu verstehen, daß zunächst wieder Hydrolyse zu Unterchloriger Säure und Trichlormethylmercaptan eintritt. Die letztgenannte Verbindung zerfällt dann aber in Chlorwasserstoff und in das gegen kaltes Wasser recht beständige Thiophosgen<sup>10)</sup>, bevor das Oxydationsmittel an der H-S-Gruppe angreifen kann.



Wird Perchlormethylmercaptan hingegen in der Hitze hydrolysiert, so werden bei Abwesenheit von Jod-Ionen als Hydrolyseprodukte Kohlendioxyd, Chlorwasserstoff und Schwefel isoliert<sup>11)</sup>, deren Bildung verständlich ist, wenn man bedenkt, daß bei der Hydrolyse mit kochendem Wasser aus 1 Mol. Thiophosgen 1 Mol. Schwefelwasserstoff entsteht<sup>10)</sup>, der durch das zunächst entstandene 1 Mol. Unterchloriger Säure zu Schwefel oxydiert wird.



Die hier wiedergegebene Auffassung von der Struktur der Schwefel-Halogen-Verbindungen regt in verschiedener Hinsicht zu weiteren Untersuchungen an, worüber später berichtet werden soll.

### Beschreibung der Versuche.

#### Jodometrische Bestimmung von Dichlordisulfid.

Eine Lösung von 0.1533 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (Sdp. 139°) in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Umschwenken zu 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser gegeben. Das

<sup>6)</sup> O. Ruff, B. **37**, 4513 [1904].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 923 [1919].

<sup>8)</sup> Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 91 [1931].

<sup>9)</sup> O. Ruff, J. Fischer u. F. Luft, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **172**, 423 [1929]; vergl. auch G. Schwarzenbach, Allgem. u. anorgan. Chemie, Leipzig 1941.

<sup>10)</sup> H. Bergreen, B. **21**, 339 [1889].

<sup>11)</sup> A. Gutmann, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 43 [1927].

Gemisch wurde anschließend mit 50 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Entfärbung geschüttelt und dann der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 22.8 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 22.7 ccm.

#### Jodometrische Bestimmung von Dichlorsulfid.

Eine Lösung von 0.0431 g  $\text{SCl}_2$  (Sdp. 59°) in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Umschwenken zu 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde anschließend mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bis zur Entfärbung geschüttelt und dann der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 8.0 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 8.3 ccm.

#### Umsetzung von Unterchloriger Säure mit Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung und bei Gegenwart von Kaliumjodid.

50 ccm Schwefelwasserstoffwasser, die 5.35 ccm  $n_{10}$ -Jod entsprachen und somit 0.00912 g  $\text{H}_2\text{S}$  enthielten<sup>12)</sup>, wurden mit 2 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser versetzt. Dann wurden 12.5 ccm  $n_{10}$ -Salzsäure zugefügt und anschließend sofort unter ständigem Umschwenken 20 ccm einer wäßr. Lösung von Unterchloriger Säure<sup>13)</sup>, die 25.3 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entsprachen und somit 0.0664 g  $\text{HOCl}$  enthielten. Das ausgeschiedene Jod wurde durch Schütteln mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  reduziert und die überschüssige Thio-sulfatlösung mit  $n_{10}$ -Jod gegen Stärke rückgemessen. Verbr. 20.1 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 20.0 ccm.

#### Jodometrische Bestimmung von Phenylchlorsulfid.

Eine Lösung von 0.1461 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCl}$ <sup>14)</sup> (Sdp.<sub>12</sub> 77—78°) in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde unter lebhaftem Umschwenken zu 2 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gegeben. Das Gemisch wurde anschließend mit 25 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung geschüttelt und der Überschuß mit  $n_{10}$ -Jod zurücktitriert (Stärke). Verbr. 10.2 ccm  $n_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ber. 10.1 ccm.

Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Thio-sulfat und Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und bei Zimmertemperatur eingedunstet. Der Rückstand bildete farblose Krystalle vom Schmp. 60°, die im Mischschmelzpunkt mit Diphenyldisulfid keine Erniedrigung zeigten.

## 72. Willy Lautsch und Gertrud Piazolo: Über die Hydrierung von Lignin und ligninhaltigen Stoffen mit Wasserstoff abgebenden Mitteln, insbesondere Alkoholen\*).

[Aus d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide,  
Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]  
(Eingegangen am 31. März 1943.)

Vor einiger Zeit haben wir über die Hydrierung des Lignins in wäßrig-alkalischer Lösung mit Wasserstoff unter Druck berichtet<sup>1)</sup>. Das Ergebnis bestand darin, daß in dem Temperaturgebiet von etwa 250—260° je nach Wahl des Katalysators entweder ein Gemisch von Phenolen oder von cyclischen Alkoholen vom Cyclohexanoltyp erhalten wurde<sup>2)</sup>. Bei Temperaturen

<sup>12)</sup> Bestimmt nach O. Brunck, Ztschr. analyt. Chem. **45**, 541 [1906] sowie gravimetrisch über  $\text{CuS}$ .

<sup>13)</sup> Dargestellt nach R. L. Taylor u. C. Bostock, Journ. chem. Soc. London **101**, 451 [1912].

<sup>14)</sup> H. Lecher u. F. Holschneider, B. **57**, 755 [1924].

\* 55. Mittel. über Lignin von K. Freudenberg und Mitarbeitern.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazolo u. A. Scheffer, B. **74**, 171 [1941].

<sup>2)</sup> W. Lautsch, Cellulosechem. **19**, 69 [1941].