

372. B. J. Knoll: Ueber Ogier's Schwefeloxychlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 11. August.)

J. Ogier¹⁾) beschrieb vor einigen Jahren ein neues Oxychlorid des Schwefels von der Zusammensetzung S_2OCl_4 , welches er durch Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Einfach-Chlorschwefel, S_2Cl_2 , und Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , auf 250° oder auch, jedoch schwieriger, durch Erhitzen von Zweifach-Chlorschwefel, SCl_2 , mit Thionylchlorid, $SOCl_2$, erhielt. Die Verbindung stellte eine tiefroth gefärbte, bei 60° siedende Flüssigkeit dar, welche die Dampfdichte 3.8 zeigte, also nur die Hälfte derjenigen Dichte, welche sich aus der Formel S_2OCl_4 berechnet.

A. Michaelis²⁾) hatte in seinem Lehrbuch der anorganischen Chemie die Ansicht ausgesprochen, dass diese von Ogier beschriebene Verbindung keine einheitliche Substanz, sondern wahrscheinlich ein Gemisch aus Zweifach-Chlorschwefel und Thionylchlorid darstelle.

Zur experimentellen Prüfung dieser Vermuthung habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis das Chlorid Ogier's einer erneuten Untersuchung unterzogen und in der That festgestellt, dass dasselbe aus einem Gemisch von Zweifach-Chlorschwefel, Sulfuryl- und Thionyl-Chlorid in wechselnden Mengen besteht.

Ich stellte zunächst das Ogier'sche Schwefeloxychlorid nach der ersten (ergiebigsten) der von ihm angegebenen Methoden dar und analysirte dasselbe. Die Röhren, in denen gleiche Theile Einfach-Chlorschwefel und Sulfurylchlorid mehrere Stunden auf 250° erhitzt waren, ergaben beim Oeffnen starken Druck, indem heftig Schwefel-dioxyd entwich. Die rubinrothe Flüssigkeit wurde zuerst im Vacuum, dann bei gewöhnlichem Druck destillirt und der bei 60° siedende Theil für sich aufgefangen. Die Ausbeute war nicht sehr gross, da ein erheblicher Theil höher siedete. Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

S_2OCl_4 . Ber. S 28.8,	Cl 63.9.
Gef. » 29.2, 29.4, 29.9, 30.1, »	64.1, 63.8, 63.5, 64.0.

Die Analysen stimmten also in der That annähernd auf die Formel S_2OCl_4 . Um nun festzustellen, ob die Verbindung einheitlich oder ein Gemisch sei, destillirte ich das Oxychlorid zunächst noch einmal, und zwar so, dass die Hälfte überging, und die Hälfte zurückblieb. War die Verbindung einheitlich, so musste das Destillat

¹⁾ Compt. rend. 94, 446; Bull. soc. chim. [2] 37, 293.²⁾ Graham-Otto, Anorg. Chem. 4, 1474.

annähernd dieselbe Zusammensetzung haben wie der Rückstand. Um eine Zersetzung der Verbindung, die nach Ogier erst bei 100° zerfällt, völlig zu vermeiden, wurde die Destillation unter verminderterem Druck (bei 50 mm) ausgeführt.

Die Analyse des Destillats (von verschiedenen Versuchen) ergab:

S_2OCl_4 .	Ber. S 28.8,	Cl 63.9.
	Gef. » 30.6, 33.5, 29.4, »	65.9, 64.86, 65.2.

und die des Rückstandes:

S_2OCl_4 .	Ber. S 28.8,	Cl 63.9.
	Gef. » 33.4, 30.7, »	57.5, 41.1.

Daraus ergiebt sich, dass zwar das Destillat annähernd, jedoch durchaus nicht genau, der Formel S_2OCl_4 entspricht, dass aber der Rückstand erheblich chlorärmer geworden ist. Es verhält sich also das Chlorid wie ein Gemisch, das Zweifach-Chlorschwefel enthält, der bei der Destillation (wie ich mich überzeugte, auch unter verminderterem Druck) stets Chlor verliert.

Um weiter die Gegenwart des Zweifach-Chlorschwefels festzustellen und ebenso, um etwa vorhandenes Thionylchlorid und Sulfurylchlorid zu isoliren, wurde das Ogier'sche Chlorid unter Zusatz von Schwefel destillirt. Dieser müsste vorhandenen Zweifach-Chlorschwefel in den bei 138° siedenden Einfach-Chlorschwefel überführen, während Thionylchlorid und Sulfurylchlorid unverändert bleiben und bei $70-78^{\circ}$ übergehen mussten.

Bei Ausführung des Versuchs wurde die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit durch die Einwirkung des Schwefels lichter und bei der Destillation ging zuerst bei $70-80^{\circ}$ eine fast farblose Flüssigkeit, dann bei $137-138^{\circ}$ gelber Einfach-Chlorschwefel über.

Da das erste Destillat sich mit Wasser unter Bildung von schwefriger Säure, Schwefelsäure und Salzsäure zersetze, so musste dasselbe unter den obwaltenden Verhältnissen ein Gemisch von Thionylchlorid und Sulfurylchlorid darstellen, das sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lässt. Durch Zersetzen einer gewogenen Menge des Destillats durch Wasser und quantitative Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure konnte jedoch leicht der Prozentgehalt des Destillats an Sulfurylchlorid bestimmt werden.

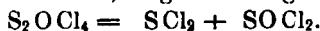
0.1466 g Sbst. gaben mit Wasser zersetzt 0.1888 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0259 g S oder 0.1092 g SO_2Cl_2 = 74.6 pCt.

100 g des Destillats enthielten danach

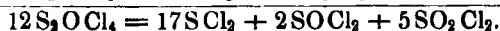
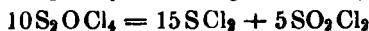
$$\begin{array}{r} SO_2Cl_2 = 74.6 \\ SOCl_2 = 25.4 \\ \hline 100.0 \end{array}$$

Dies entspricht einem molekularen Verhältniss von etwa 2:5 (genau 2.15 : 5.57).

Danach ist die Verbindung Ogier's in der That ein Gemisch von SCl_3 , SOCl_2 und SO_2Cl_2 . Dass eine Formel S_2OCl_4 sich in solche Gemenge auflösen lässt, zeigen die folgenden Gleichungen:



Für die gefundenen Verhältnisse von $\text{SOCl}_2 : \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2 : 5$ würde also folgendes Gemenge vorliegen:



Auch nach der zweiten von Ogier angegebenen Methode stellte ich das von ihm beschriebene Chlorid dar, indem ich ein Gemisch von Thionylchlorid und Zweifach-Chlorschwefel im zugeschmolzenen Rohr erhitzte.

S_2OCl_4 . Ber. S 28.8, Cl 63.9.

Gef. » 30.6, » 56.4.

Die Verbindung enthielt also wesentlich weniger Chlor, als die nach der ersten Methode dargestellte. Gegen Schwefel verhielt sich dieselbe ganz ähnlich wie letztere. Der Gehalt an Sulfurylchlorid betrug (auf die Gesamtverbindung berechnet) 18.9 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung des Ogier'schen Chlorides (nach der ersten Methode dargestellt) fand ich, nahezu übereinstimmend mit Ogier, zu 4.1, während die Formel S_2OCl_4 7.65 fordert.

Nach den Resultaten dieser Untersuchung kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Ogier'sche Chlorid in der That ein Gemisch und keine chemische Verbindung darstellt.

Rostock, August 1898.

373. S. Gabriel und E. Leupold: Ueber Benzisothiazol.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. August.)

Das dem Benzothiazol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{matrix}\text{--CH}_2$, isomere Benzisothiazol, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{matrix}\text{--S}$, welches bei der Reduction des *o*-Nitrobenzylcarbaminothioesters, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ ¹), sowie des *o*-Nitrobenzylmercaptans, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ ²), auftritt, ist bisher noch wenig untersucht worden.

¹) S. Gabriel und Th. Posner, diese Berichte 28, 1027.

²) S. Gabriel und R. Stelzner, diese Berichte 29, 162.