

Orcin- und Phloroglucin-Probe und aus der Isolirung eines bei 160° schmelzenden Pentosazons.

Unsere Versuche zeigen, dass die *l*-Arabinose dem Traubenzucker physiologisch viel näher steht als die *d*-Arabinose, die doch genetisch mit ihm verknüpft ist. Diese Thatsache verdient vielleicht Beachtung im Hinblick auf die Erfahrung, dass in der Natur *l*-Arabinose und *d*-Glucose weit verbreitet sind.

Ferner können wir folgern, dass die Configuration eingeführter Substanzen auf ihr Verhalten im lebenden Körper in ähnlicher Weise bestimmend wirkt, wie es E. Fischer für den Verlauf einfacher, ausserhalb der Zelle stattfindender fermentativer Prozesse dargethan hat, und dass allgemein auch für den höher entwickelten Organismus jene Beziehungen zwischen molecularem Bau von Angriffsobject und physiologischem Agens bestehen, denen Fischer im Bilde von Schloss und Schlüssel Ausdruck verlieh.

Da im Haushalte der Natur die Zucker der 6-Kohlenstoffreihe vielleicht eine noch wichtigere Rolle als die Pentosen spielen, bietet das Studium spiegelbild-isomerer Hexosen in der angegebenen Richtung einiges Interesse; wir sind damit zur Zeit beschäftigt.

Eine ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

269. Otto Ruff: Katalytische Reactionen.

I. Aluminiumchlorid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 30. Mai 1901; vorgetragen i. d. Sitzung von Herrn O. Ruff.)

Aluminiumchlorid ist als katalytische Substanz wohlbekannt, dank seiner Verwendung bei der von Friedel und Crafts 1877 entdeckten Synthese, seine Anwendbarkeit ist aber auf die organische Chemie beschränkt.

Ein eigenthümlicher Zufall hat mich darauf gebracht, einige merkwürdige Reactionen des Aluminiumchlorids zu finden, bei denen es gleichfalls als katalytische Substanz wirkt, die aber dem Gebiete der anorganischen Chemie angehören. Ich hatte ein Lösungsmittel für Aluminiumchlorid gesucht und daraufhin unter anderem die Chloride des Schwefels geprüft; dabei war es mir aufgefallen, dass jedesmal, wenn Schwefelmonochlorid und Sulfurylchlorid zusammen auf Aluminiumchlorid wirkten, eine Reaction eintrat, welche sich durch Entwicklung von schwefliger Säure und den Geruch nach Chlor bemerkbar machte. Dieser Spur folgend, stellte ich fest, dass Sulfurylchlorid,

für sich allein mit Schwefelmonochlorid gekocht, weder schweflige Säure noch Chlor entwickelt, dass aber eine geringe Menge Aluminiumchlorid genügt, diese Reaction einzuleiten, welche ich weiter unten erklären werde.

Hieraus ergaben sich meine weiteren Versuche, welche sich mit der Wirkung des Aluminiumchlorids auf die Reactionsfähigkeit verschiedener Chloride beschäftigen. Ich gebe im Folgenden eine vorläufige Mittheilung der Resultate, welche ich bisher am Sulfurylchlorid, Thionylchlorid, Arsen- und Antimon-Trichlorid, Phosphor- und Molybdän-Pentachlorid gewonnen habe.

Sulfurylchlorid.

Sulfurylchlorid und Antimon reagiren, wie schon Heumann und Köchlin¹⁾ festgestellt haben, stürmisch unter Bildung von Antimontrichlorid und schwefliger Säure; erheblich träger verläuft die Reaction beim Arsen, während Schwefel weder beim Kochen, nach beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Rohr irgendwie verändert wird. Der Schwefel wird gelöst und scheidet sich beim Erkalten als solcher wieder krystallinisch ab. Erst beim Erhitzen auf 200° beobachtete ich eine Reaction, deren Endproducte schweflige Säure und Chloride des Schwefels waren. Giebt man aber eine geringe Menge Aluminiumchlorid zu, so tritt diese Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, und zwar um so rascher und bei um so niedrigerer Temperatur, je mehr Aluminiumchlorid man zugiebt.

Bei Anwendung von zwei Atomen Schwefel auf ein Molekül Sulfurylchlorid verläuft sie quantitativ nach der Gleichung:



Werden also z. B. 50 g Sulfurylchlorid, 24 g Schwefel und 0.5 g Aluminiumchlorid in einem Kolben mit Rückflusskühler erst auf 30° und zum Schluss auf 70° erwärmt, so entweichen 24 g, d. h. nahezu die theoretische Menge schwefliger Säure, während 48 g Schwefelchlorid im Kolben verbleiben. Letztere werden von dem braungefärbten, das Aluminiumchlorid enthaltenden, zähen Rückstand abdestillirt und geben constant bei 138° über.

0.3723 g Sbst.: 0.7960 g AgCl; 1.2901 g BaSO₄.

S₂Cl₂. Ber. Cl 52.89, S 47.59.

Gef. » 52.60, » 47.40.

Verwendet man statt zwei nur ein Atom Schwefel und hält die Temperatur auf 40° fest, bis die Entwicklung der schwefligen Säure völlig aufgehört hat, so erhält man in quantitativer Ausbeute ebenso Schwefeldichlorid, nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 16, 602 [1883].

Die Menge der entweichenden schwefligen Säure entspricht auch hier nahezu der durch die Theorie geforderten. (Gleichzeitig entweichen geringe Mengen Chlor.)

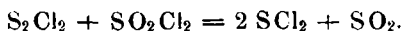
Dass hier wirklich Schwefeldichlorid vorliegt, folgt einerseits aus den die Reaction beherrschenden Mengenverhältnissen und andererseits aus den Eigenschaften des hinlänglich bekannten Reactionsproductes. Da es mir nicht gelang, durch Destillation im Vacuum — selbst bei 0° — dessen Zersetzung in S_2Cl_2 und Cl_2 ganz zu verhindern, so habe ich für die Analyse dasselbe ohne weitere Reinigung verwendet.

0.2224 g Subst.: 0.5872 g Ag Cl.

SCl_2 . Ber. Cl 68.13. Gef. Cl 65.32.

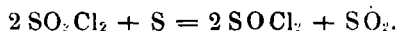
Ein solcher Gehalt für Chlor entspricht nach den Untersuchungen von Michaelis¹⁾ dem Dissociationszustand des Schwefeldichlorids bei 40° , sodass auch durch die Analyse die Bildung desselben als Endproduct obiger Reaction hinreichend bewiesen ist. Die Bildung von Schwefeldichlorid ist insofern bemerkenswerth, als hier dessen Dissociation schon bei ca. 15° beginnt¹⁾, sodass also eine Bildung von freiem Chlor für die Realisirbarkeit obiger Gleichung bei 40° gleichsam Voraussetzung ist.

Hierdurch wird auch die in der Einleitung erwähnte Reaction zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelmonochlorid verständlich — sie entspricht der Gleichung:



Der Geruch nach Chlor stammt von dem beim Kochen in S_2Cl_2 und Chlor dissociirenden SCl_2 .

Es mag noch bemerkt werden, dass ich auch Versuche darüber anstellte, ob als Zwischenproduct der Reaction vielleicht Thionylchlorid auftritt, entsprechend der Gleichung:



Das ist nicht der Fall. Als Endproduct erhält man bei solchen Mengenverhältnissen ein Gemisch von Sulfurylchlorid und Schwefeldichlorid. Um dies nachzuweisen, habe ich beide zugleich vom Aluminiumchloridrückstand abdestillirt und dann mit Schwefel zusammen — um das SCl_2 in S_2Cl_2 überzuführen — fractionirt. Es ergaben sich zwei Fractionen mit den Siedepunkten 68° und 137° , d. h. denjenigen des Sulfurylchlorids und Schwefelmonochlorids.

Dieselbe Wirkung, welche das Sulfurylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid dem elementaren Schwefel gegenüber zur Schau trägt, kommt auch solchen Sulfiden gegenüber zum Ausdruck, deren Chloride in Sulfurylchlorid löslich sind.

¹⁾ Ann. d. Chem. 170, 10.

Zinnober reagirt mit Sulfurylchlorid nicht, wird aber nach Zusatz einer kleinen Menge Aluminiumchlorid in das in Sulfurylchlorid schwer lösliche Quecksilberchlorid verwandelt.

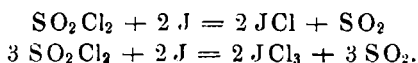
Antimon-Pentasulfid und -Trisulfid, sowie Zinn-Monosulfid und Disulfid geben mit Sulfurylchlorid allein die entsprechenden Chloride, welche sich lösen, während der Schwefel amorph zurückbleibt; ein Zusatz von Aluminiumchlorid bewirkt bei den Antimonsulfiden schon in geringerer, bei den Zinnsulfiden erst in grösserer Menge eine völlige Lösung, wobei der Schwefel in Schwefeldichlorid verwandelt wird.

(Ich habe bei dieser Gelegenheit das Auftreten einer für das Antimonpentachlorid sehr charakteristischen, weil in Sulfurylchlorid fast völlig unlöslichen, Doppelverbindung mit Schwefeldichlorid beobachtet und werde über dieselbe bei anderer Gelegenheit berichten.)

Sulfurylchlorid und Jod. Ebenso wie reiner Schwefel, löst sich auch reines Jod in Sulfurylchlorid, ohne zu einer Reaction Veranlassung zu geben; auch die meisten Jodide werden unter einfacher Abspaltung von freiem Jod in die entsprechenden Chloride verwandelt. Auf Zusatz von Aluminiumchlorid zu einer solchen tiefvioletten Lösung schlägt deren Farbe aber rasch in braun um und bei vorsichtigem Kochen beobachtet man in den oberen Theilen des Reagensglases eine Sublimation von gelbem Jodtrichlorid, während gleichzeitig schweflige Säure entweicht.

Noch intensiver, und zwar ausserordentlich heftig, wirkt das Aluminiumjodid. Das Sulfurylchlorid geräth in's Sieden und unter Entwicklung dicker brauner Dämpfe von Jodtrichlorid verwandelt sich das Aluminiumjodid in eine durch Jod tiefroth gefärbte, äusserst zähe Masse.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen ist das Product der Reaction Jodmonochlorid oder Jodtrichlorid entsprechend den Gleichungen:



Zur Realisirung der Letzteren ist aber ein erheblicher Ueberschuss an Sulfurylchlorid anzuwenden.

Das Jodmonochlorid erhielt ich als dicke, rothbraune, bei 100° destillierende Flüssigkeit. Das Jodtrichlorid habe ich in reinem Zustand nur durch vorsichtige Sublimation aus dem Reactionsproduct als citronengelben krystallinischen Körper mit dem Schmelzpunkt 26° isoliren können.

Sulfurylchlorid und Molybdänchloride. Trägt manschwarzes Molybdänpentachlorid in Sulfurylchlorid ein, so löst es sich rasch mit brauner Farbe auf. Es giebt in solcher Lösung an chlorirbare

Körper, wie Schwefel, einen Theil seines Chlors leicht ab und bildet selbst dabei gelbes Molybdändichlorid, während das Sulfurylchlorid sich an der Reaction nicht weiter theiligt.

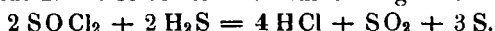
Eine solche Lösung von Molybdändichlorid kann stundenlang gekocht werden, ohne die ursprüngliche braune Färbung wieder anzunehmen, thut dies aber sofort unter Entwicklung von schwefliger Säure nach Zusatz von Aluminiumchlorid.

Beim Erkalten scheidet sich dann eine Doppelverbindung des Molybdänpentachlorids mit Schwefelchlorid ab, welche ich noch weiter zu untersuchen gedenke.

Das

Thionylchlorid

verhält sich, im Gegensatz zum Sulfurylchlorid, gegen Schwefel auch nach Zusatz von Aluminiumchlorid nahezu indifferent, und es kann dies Verhalten sogar zu einer Trennung beider verwerthet werden, indem man das Sulfurylchlorid durch Zusatz von Aluminiumchlorid und Schwefel in das erst bei 138° siedende Schwefelmonochlorid überführt und dann durch fractionirte Destillation von dem Thionylchlorid trennt¹⁾. Dass die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids aber auch die Reactionen des Thionylchlorids beeinflusst, lässt sich leicht an der von Besson studirten Reaction desselben mit Schwefelwasserstoff²⁾ beobachten. Dieselbe verläuft ziemlich träge nach der Gleichung:



Auf Zusatz von Aluminiumchlorid tritt aber rasch Erwärmung ein, und binnen kurzem wird die Masse durch den reichlich sich abscheidenden Schwefel fest.

Phosphorpentachlorid.

Die Wirkung des Aluminiumchlorids tritt hier nicht so ausgeprägt zu Tage, wie bei den vorher betrachteten Verbindungen, lässt sich aber doch leicht erkennen, wenn man eine Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid mit der berechneten Menge Schwefel auf 100° erwärmt. In dem einen Fall löst sich der Schwefel zum Theil und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, in dem anderen geht er in Schwefelmonochlorid über und bleibt in Lösung.

Arsenrichlorid.

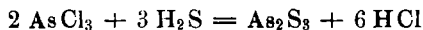
Das reine Arsenrichlorid wird selbst bei seiner Siedetemperatur von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt und verhält sich gegen Phosphor

¹⁾ Der Siedepunkt des reinen Thionylchlorids wird in den Handbüchern zu 78° resp. 82° angegeben; ich habe denselben nach wiederholter Destillation über Schwefel und Aluminiumchlorid stets etwas niedriger und zwar zu 75.8° (760 mm) gefunden.

²⁾ Compt. rend. 123, 884.

völlig indifferent; dies Verhalten ändert sich sofort, wenn Aluminiumchlorid zugegen ist.

Mit Schwefelwasserstoff tritt dann nach der Gleichung:



eine lebhafte Reaction ein, deren Endproducte Arsentrisulfid und Salzsäure sind, und auch der Phosphor reagirt mit dem Arsen, eine Arsenphosphorverbindung bildend, welche mit dem Aluminiumchlorid eine in Arsenrichlorid unlösliche ziegelrothe Verbindung eingeht; dadurch kommt die Reaction natürlich zum Stillstand, sobald alles Aluminiumchlorid verbraucht ist, und, um sie vollständig zu Ende zu führen, muss man ein Molekül Aluminiumchlorid auf 2–3 Atome Phosphor anwenden.

Die ziegelrothe Verbindung zersetzt sich mit Wasser, wobei das Aluminiumchlorid, sowie etwas Arsenrichlorid und Phosphorrichlorid in Lösung gehen, während ein violett-schwarzes Pulver zurückbleibt. Da dieses keine constanten Analysenzahlen¹⁾ gab, wurde es erst mit verdünnter Salzsäure gekocht, dann mit Wasser und Schwefelkohlenstoff gewaschen und endlich bei 105° im Kohlensäurestrom getrocknet. Der Gehalt an Phosphor wurde dadurch zwar geringer, aber constant, sodass die Zusammensetzung des Productes der Formel PAs_4O_2 entspricht.

0.3120 g Subst.: 0.4230 As_2S_3 , 0.0932 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.6662 g Subst.: 0.5503 g As.

PAs_4O_2 . Ber. As 82.65, P 8.54.

Gef. » 82.56, 82.60, » 8.33.

Die Verbindung ist frei von Chlor und von Wasserstoff, entwickelt, mit Natronlauge erwärmt, Phosphorwasserstoff und zersetzt sich beim Erhitzen unter Luftabschluss erst über 300°. Dabei geht ein Theil des Phosphors und Arsens weg, während ein phosphorhaltiges Arsen zurückbleibt, welches auch bei 480° noch nicht lebhafter sublimirt als reines Arsen.

Eine Verbindung ähnlicher Zusammensetzung — $\text{P}_2\text{As}_3\text{O}_2$ — hat Janowsky²⁾ beim Behandeln seines Arsenphosphors (aus $\text{PCl}_3 + \text{AsH}_3$) mit Wasser erhalten. In welcher Beziehung diese Substanzen zu einander stehen und ob der oben analysirten Verbindung gleichfalls Arsenphosphor AsP zu Grunde liegt, muss die weitere Untersuchung zeigen, welche ich mit Hrn. Fernickes in Angriff genommen habe.

¹⁾ Zur Analyse wurde die Verbindung im geschlossenen Rohr mit verdünnter Salpetersäure oxydirt — das Arsen wurde als Trichlorid abdestillirt.

²⁾ Diese Berichte 6, 662 [1873].

Antimontrichlorid.

Auch hier habe ich für meine Versuche das Verhalten des Antimontrichlorids gegen Phosphor gewählt und dabei eine nicht zu verkennende Analogie mit dem Arsentrichlorid festgestellt.

Antimontrichlorid und Phosphor reagiren selbst bei 200° mit einander sehr träge — höchstens unter Abscheidung einiger schwarzer Flöckchen; setzt man aber vorher Aluminiumchlorid zu, so löst sich der Phosphor in dem geschmolzenen Trichlorid rasch auf, und man erhält nach dem Erkalten durch Auskochen des Reactionsproductes mit Schwefelkohlenstoff eine gelbrothe, sehr unbeständige Verbindung, welche Aluminium, Phosphor, Antimon und Chlor enthält und an verdünnte Säuren nicht nur das Aluminiumchlorid, sondern auch den grösseren Theil des Antimons abgibt, sodass ein mehr oder weniger antimonhaltiger Phosphor (ca. 20 pCt. Sb und 80 pCt. P) zurückbleibt.

Dieser ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wird beim Erhitzen schwarz und giebt über 300° langsam, rasch bei $360\text{--}380^{\circ}$ seinen Phosphor ab, während Antimon zurückbleibt. (Rother amorpher Phosphor beginnt gleichfalls über 300° langsam zu sublimiren, destillirt aber erst bei $470\text{--}490^{\circ}$ lebhafter.)

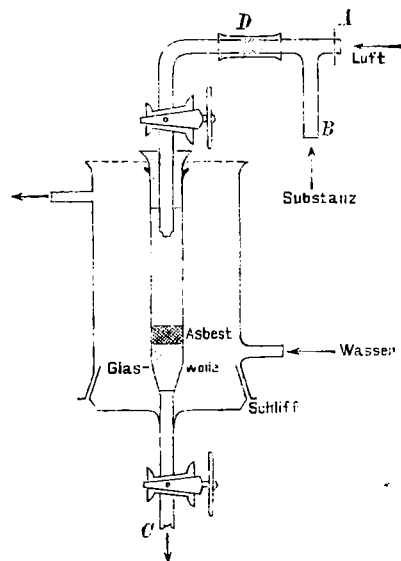
Wie aus den vorstehenden Beispielen ersichtlich wird, ist die katalytische Wirkung des Aluminiumchlorids eine ziemlich allgemeine, soweit es sich um Umsetzungen wasserfreier Halogenverbindungen handelt; auch geht aus denselben klar hervor, dass sie im Wesentlichen in ihrer Wirkung einer Herabsetzung der Dissociationstemperatur dieser Verbindungen gleichkommt. Ich bin der Ueberzeugung, dass die Erklärung für diese Erscheinung zum Theil in den Eigenschaften intermediär gebildeter Aluminiumchloriddoppelverbindungen begründet ist, und habe deshalb das Studium solcher Verbindungen, deren bereits mehrere, wie z. B. $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{PCl}_5$; $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{SO}_2$; $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NOCl}$ und $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{SCl}_4$ bekannt sind, in Aussicht genommen.

Den ersten Erfolg, welchen ich in dieser Richtung gemeinschaftlich mit Hrn. Plato erzielt habe, theile ich im Folgenden mit; er betrifft ein Zwischenproduct bei der ersten der obengenannten Reactionen, welche sich zwischen Sulfurylchlorid, Schwefel und Aluminiumchlorid abspielt.

Während dieser Reaction scheiden sich unter gewissen Bedingungen feine Nadelchen aus; diese zeigen in frischem Zustande genau dieselbe katalytische Wirkung wie das Aluminiumchlorid selbst, sind aber erheblich zersetzlicher, d. h. sehr empfindlich, nicht nur gegen Feuchtigkeit, sondern auch gegen Wärme, indem sie schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur Chlor abspalten. Dieselbe Verbindung erhält man leichter, wenn man eine Lösung von Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid tropfenweise mit Schwefeldichlorid versetzt. Ihre Reindarstellung und Analyse war mit ziemlich Schwierigkeiten verknüpft, doch gelangten wir mit Hilfe des beistehend abgebildeten Apparates in folgender Weise zum Ziel:

Unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit löst man das Aluminiumchlorid in Sulfurylchlorid und filtrirt die Lösung durch einen Gooch-Tiegel in eine Saugflasche; dieser wird ein doppelt durchbohrter Stopfen aufgesetzt, der einerseits einen Scheidetrichter mit Schwefeldichlorid, andererseits ein bewegliches Glasrohr trägt, welches zu Anfang herausgezogen und verschlossen ist. Nachdem man durch



langsameres Eintropfen des Dichlorids in die Saugflasche die Doppelverbindung dargestellt hat, wird das Glasrohr eingeschoben und dann mit dem T-Rohr B in beistehendem Apparat verbunden. Dieser Apparat selbst, dessen Construction sich aus der Zeichnung ergibt, wurde ohne den äusseren Mantel zuvor genau gewogen und sitzt auf einer Saugflasche; durch das Rohr A steht er mit der äusseren Luft in Verbindung, welche vor dem Eintritt durch Schwefelsäure gewaschen und über Phosphor-pentoxyd getrocknet wird. Der äussere Mantel enthält Eis zur Kühlung.

Durch Ansaugen bei C, während A geschlossen bleibt, wird die zu analysirende Substanz hereingebracht, dann durch Nachsaugen von Sulfurylchlorid gewaschen und im Luftstrom getrocknet, bis die abziehende Luft keine Chlorreaction mehr giebt. Man schliesst nun die Hähne, nimmt den äusseren Mantel weg, löst die Kautschukverbindung D und wiegt den Apparat wieder, sobald sich dessen Temperatur mit der Umgebung ausgeglichen hat. Zur Zersetzung bringt man alsdann den Apparat an seinen Platz zurück, schaltet hinter die Saugflasche Absorptionsgefässe mit rauchender Salpetersäure, Silbernitratlösung und Ammoniak und bringt vor den Apparat statt der Trockenapparate gleichfalls eine Waschflasche mit rauchender Salpetersäure; nun öffnet man den Hahn bei C, saugt an, öffnet auch D und lässt die Salpetersäuredämpfe eintreten, welche die Zersetzung

rasch soweit fördern, dass man ohne Gefahr vorsichtig Wasser nachfließen lassen kann.

In den Vorlagen bestimmten wir nach einander Chlor, Aluminium und die Schwefelsäure, und erhielten Zahlen, welche die Zusammensetzung der Substanz mit Sicherheit zu $\text{AlSCl}_7 = \text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ ergaben.

Es liegt also ein bisher noch nicht bekanntes

Aluminiumchlorid-Schwefeltetrachlorid

vor.

0.5515 g Sbst.: 0.4295 g Cl, 0.0490 g Al. — 1.0923 g Sbst.: 0.8550 g Cl, 0.1066 g S. 0.1039 g Al.

AlSCl_7 . Ber. Cl 80.81, S 10.40, Al 8.78

Gef. » 77.78, 78.30, » 9.75, » 9.5, 9.5.

Atomverhältniss gef. S:Al:Cl = 0.333:0.385:2.4 = 1:1.15:7.23.

Die Zahlen sind nicht so scharf, wie man sie von einer guten Analyse erwarten könnte; doch rührt dies von etwas Feuchtigkeit (ca. 2.5 pCt.) her, die wir trotz aller Sorgfalt nicht völlig ausschliessen vermochten, und die auch die hohen Zahlen für Aluminium leicht erklärlich macht.

Die Verbindung beginnt schon bei 25°, einen Theil ihres Chlors abzugeben, verliert bei 65° auch einen Theil ihres Schwefels, welcher offenbar als SCl , weggeht und wird dabei erst flüssig, später wieder fest, und es hinterbleibt Aluminiumchlorid als harte, trockne Masse, die nur noch wenig S_2Cl_2 mechanisch aufgesogen enthält¹⁾.

In wie weit erlaubt nun die Bildung dieser Verbindung einen Schluss auf die Ursache der katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids?

Nimmt man die Existenz von Schwefeldichlorid an — und man hat bisher keinen Grund, es zu bezweifeln, — so hat man als ihre Bildungsgleichung:



Dies entspricht auch den thatsächlichen Verhältnissen insoweit, als die Sulfurylchlorid-Mutterlauge das Schwefelchlorür enthält, welches sich durch seine Farbe leicht zu erkennen giebt. Es hat also das Aluminiumchlorid den Anstoss zu weiterer Chlorirung des Schwefeldichlorids gegeben, und es wäre denkbar, dass bei der Leichtigkeit, mit der das aufgenommene Chlor wieder abgespalten wird, der Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ vorübergehend die Rolle eines Chlorüberträgers zufällt. Es wäre danach anzunehmen, dass einerseits das Bestreben des Aluminiumchlorids, bei Gegenwart von Schwefel eine so hoch chlorirte Doppelverbindung zu bilden, die Dissociation des Sulfurylchlorids in Chlor und Schwefligsäure erleichtere, und dass

¹⁾ Wir haben diese Zersetzung gleichfalls in dem oben skizzirten Apparat untersucht.

andererseits die Gegenwart von niedrigen Schwefelchloriden alsbald wieder die Abgabe des Chlors aus dieser Verbindung herbeiführe; doch scheint mir diese Erklärung ein Kreisschluss, da sie mit Hülfe der Doppelverbindung den Begriff »katalytische Wirkung« nur umschreibt. Die Verbindung $\text{AlCl}_3 \cdot \text{SCl}_4$ ist als eventuelles Zwischenproduct der Reaction zwar sehr interessant, die Erklärung der Reaction selbst aber, glaube ich, ergibt sich eher aus einer Untersuchung über den Einfluss des Aluminiumchlorids auf die Dissociation der verschiedenen Chloride, sowie auch auf diejenige der Moleküle des Schwefels und Phosphors, und solche Versuche habe ich nunmehr gleichfalls in Angriff genommen.

Ob andere Metallhaloide, so besonders das Chromichlorid und Ferrichlorid, sich dem Aluminiumchlorid ähnlich verhalten (vorläufige Versuche haben ein negatives Resultat ergeben), habe ich noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Dagegen kann ich heute schon mittheilen, dass eine solche dissociirende Wirkung nicht nur auf Metallhalogensalze beschränkt ist, sondern sich auch bei Salzen anderer Säuren findet, worüber ich binnen Kurzem berichten werde.

Berlin, den 28. Mai 1901.

270. Otto Diels: Zur Kenntniss de Fluorens.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 4. Juni 1901.)

Während die Nitrirung des Anthracens und Phenanthrens nur auf Umwegen gelingt, führt sie beim Fluoren leicht und glatt zum 2-Nitrofluoren¹⁾. Dieses lässt sich, wie Strassburger gezeigt hat, mit Zinn und Salzsäure zum Aminofluoren²⁾ reduciren; weit vorteilhafter ist indessen nach meinen Erfahrungen die Reductionsmethode mit Zinkstaub und Chlorcalcium in verdünnt-alkoholischer Lösung, weil sie schnell und nahezu quantitativ verläuft und ein sehr reines Product liefert. — Da das Aminofluoren noch nicht näher untersucht ist, so habe ich zunächst einige einfache Umwandlungsproducte desselben, nämlich Diazoverbindung, Phenol und Hydrazin, dargestellt.

Die Diazoverbindung, die man leicht in festem Zustande isoliren kann, krystallisirt mit 2 Molekülen Wasser, ist völlig beständig und in kaltem Wasser verhältnissmässig sehr schwer löslich. Nach den üblichen Reductionsmethoden lässt sie sich leicht in das Fluoryl-

¹⁾ Strassburger, diese Berichte 17, 107 [1884]. ²⁾ Desgl. 17, 108 [1884].