

426. Ed. Lippmann und Isidor Pollak:

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Anthracen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Prof. Dr. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 2. August 1901.)

Durch Behandlung von organischen Basen mit Einfach-Chlorschwefel wurden bereits wiederholt Schwefelderivate erhalten; so stellten Michaelis und Luxemburg¹⁾ bei der Einwirkung auf Dimethylamin, Diäthylamin, sowie Piperidin Dithiodimethylamin, Dithiodiäthylamin und Dithiopiperidin dar, während Edinger²⁾ beim Chinolin mit dem analogen Bromschwefel, neben Schwefelausscheidung, ein β -Bromchinolin erzielen konnte. Auch wurde Anilin mit Halogenschwefel zu Thioanilin umgesetzt. Dass Chlorschwefel unter Schwefelausscheidung³⁾ zu chloriren vermag, ist längst bekannt, unter anderen wird dies durch die Versuche von Müller und Dubois⁴⁾, welche Schwefelkohlenstoff mit diesem Reagens in Tetrachlorkohlenstoff überführten, bekräftigt. Interessanter erschien uns die Einwirkung des Schwefelchlorürs auf Kohlenwasserstoffe; hier konnte möglicher Weise der Rest .S.S.Cl ein Wasserstoffatom substituiren. Diese Reaction vollzieht sich in der That; sie bildet den Gegenstand unserer Mittheilung. Da das Anthracen — mit diesem unternahmen wir unsere Versuche — von siedendem Chlorschwefel sehr heftig angegriffen und verharzt wird, so sahen wir uns veranlasst, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass Benzin von Schwefelhalogenen nicht angegriffen wird, das Anthracen in Benzin zu suspendiren und den ebenfalls in Benzin gelösten Chlorschwefel (zwei Mol.-Gew.) allmählich einzutragen. Die Reaction wird durch Entweichen von Salzsäure charakterisiert, es wäre aber verfehlt, sich von diesem Indicator leiten zu lassen; denn erhitzt man so lange als dieses Gas entweicht, so erhält man, wie wir später sehen werden, ein anderes gechlortes Derivat. Um die Bildung des Letzteren zu verhindern, darf man nur so lange erwärmen, bis eben das Anthracen gelöst wird. Nach der Entfernung des Benzins scheidet sich ein Gemenge von Harz und Krystallen ab, welches sich, aus Pyridin umkristallisiert, in schönen Krystallchen erhalten lässt. Man filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure, trocknet und extrahirt, zum Zwecke der Entfernung etwa vorhandener kleiner Mengen Anthracen, mit Benzol.

Das zurückbleibende Anthracendithiochlorid zeigt krystallinische Structur, hellgelbe Farbe, ist in den meisten organischen Lösungs-

¹⁾ Diese Berichte 28, 165 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 29, 2456 [1896].

³⁾ Edeleano, diese Berichte 24, 192 [1891].

⁴⁾ Diese Berichte 27, R. 284, [1894].

mitteln mit Ausnahme von Nitrobenzol und Pyridin unlöslich oder äusserst schwer löslich, wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert und schmilzt scharf bei 212° (uncorr.).

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie und ist von dem rechtzeitigen Abbruch der Operation wesentlich abhängig. Die Chlor- wie die Schwefel-Bestimmung wurden nach der Methode von Liebig durch Schmelzen der Substanz im Nickeltiegel mit einem Gemenge von reinstem Natronhydrat und reinem chlorfreiem Salpeter ausgeführt.

0.3086 g Sbst.: 0.1580 g AgCl. — 0.3950 g Sbst.: 0.2010 g AgCl.
0.2790 g Sbst.: 0.4750 g SO₄Ba. — 0.3420 g Sbst.: 0.5675 g SO₄Ba.

C₁₄H₉S₂Cl. Ber. Cl 12.83, S 23.14.
Gef. » 12.66, 12.60, » 23.37, 22.80.

Die Elementaranalyse bestätigte die Richtigkeit dieser Formel, zeigte aber die Anwesenheit äusserst geringer Spuren von Anthracen.

Der Eintritt der S₂Cl-Gruppe erfolgt sehr wahrscheinlich in der Mesostellung, da das Product, mit Chromsäure bei Anwesenheit von Eisessig oxydirt, nebst Schwefelsäure und Salzsäure Anthrachinon lieferte, welches durch seinen Schmelzpunkt wie durch die Zinkstaub-reaction bei Gegenwart von Natronlauge hinlänglich charakterisiert wurde. Wird die Einwirkung von Schwefelchlorür bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung fortgesetzt, was bei 50 g Anthracen ca. 200 Stunden währt, so resultirt, neben reichlicher Schwefelausscheidung, nur β -Dichloranthracen vom Schmp. 209° in schönen, gelben Nadeln, wie sie bereits von Graebe und Liebermann beschrieben worden sind.

0.292 g Sbst.: 0.345 g AgCl.

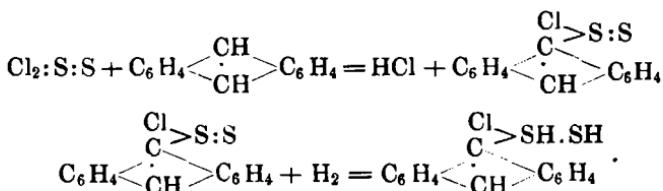
C₁₄H₉Cl₂. Ber. Cl 28.74. Gef. Cl 29.22.

Der zur Bestimmung verwendete Kalk zeigte geringen Chlorgehalt.

Aus der Bildung dieses Productes dürfte wohl der Rückschluss erlaubt sein, dass der Rest S₂Cl in einem späteren Stadium des Processes die beiden Wasserstoffatome des Anthracens in der Mesostellung ersetzt, um gleich wieder in 1 Molekül Dichloranthracen und 4 Atome Schwefel zu zerfallen.

Behandelt man das Anthracendithiochlorid, in Eisessig suspendirt, mit Zinkstaub, so erfolgt wahrscheinlich eine Reduction desselben, da das nun entstandene Product andere Eigenschaften wie das Erstere zeigt und überdies einen bedeutenden Chlor- wie Schwefel-Gehalt aufweist. Dasselbe ist mit orangerother Farbe in Lauge löslich und kann hieraus mit Säure ausgefällt werden. Besonders charakteristische Färbungen zeigten das Baryum-, wie das zinnoberrothe Blei-Salz. Da das Anthracen bei einer solchen Reduction unverändert

bleibt, so ist es wahrscheinlich, dass sich der Wasserstoff an die Schwefelatome unter Lösung der doppelten Bindung angelagert hat:



Diese Versuche, deren ungestörte Fortsetzung wir uns gewahrt wissen möchten, sprechen für die unsymmetrische Structur des Chlor-schwefels. Auch andere Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Naphtalin, sollen in den Bereich dieser Untersuchung gezogen werden.

427. Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Ueber die Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Eine Erwiderung.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. August 1901).

Zwischen Hrn. Berthelot und uns besteht ein wissenschaftlicher Streit über die Art der Einwirkung des Hydroperoxyds auf Silberoxyd. Berthelot hat in einer zweiten Mittheilung¹⁾ die Resultate seiner vor 20 Jahren über diesen Gegenstand angestellten Versuche²⁾ folgendermaassen zusammengestellt:

J'ai établi, par des expériences et des mesures précises, que la décomposition de l'eau oxygénée par l'oxyde d'argent, dans les conditions ordinaires, dégage un volume d'oxygène [précisément égal à celui que peut fournir l'eau oxygéné. Un tiers de l'argent devient libre, tandis que les deux autres tiers constituent un sesquioxyde, [soluble dans l'acide sulfurique [étendu; ce qui permet d'en séparer l'argent métallique:



Er fügte seinen früheren Angaben hinzu, dass das Silberoxyd, wenn es im Ueberschuss vorhanden, auch Sauerstoff entwickeln kann, sodass man dann mehr Sauerstoff erhält als dem Hydroperoxyd entspricht. Nur bei sehr verdünnten Lösungen sei dies nicht der Fall.

¹⁾ Ann. chim. phys. [7] 11, 217 [1897].

²⁾ Compt. rend. 90, 572 [1880].