

92. M. M. Richter: Über die Existenz des Trischwefelchlorids, S_3Cl_2 .

(Eingegangen am 3. April 1916.)

Anorganische Schwefelchloride verhalten sich — namentlich anorganischen Substanzen gegenüber — oft wie ein Gemisch von verschiedenen Chloriden. So z. B. wirkt Thionylchlorid unter Umständen wie ein Gemisch von Schwefelchlorid und Sulfurylchlorid (Michaelis)¹⁾.



Bei der Einwirkung von Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf *p*-Chlorphenol konnte ich die Beobachtung machen, daß auch dieses Chlorid sich wie ein Gemisch von Schwefelchlorid SCl_2 und Trischwefelchlorid S_3Cl_2 verhält:



Es entstehen hierbei etwa hälftig das 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenylsulfid und das entsprechende Trisulfid. Wird bei der Reaktion Schwefel verwendet, so steigt die Ausbeute an Trisulfid, weil das Schwefelchlorid SCl_2 dann wieder Schwefelchlorür S_2Cl_2 zu bilden vermag, das nach obiger Gleichung weitere Mengen Trischwefelchlorid S_3Cl_2 liefert.

Man ist auf Grund obiger Tatsache wohl berechtigt, die Existenz des Trischwefelchlorids S_3Cl_2 in Lösung anzunehmen.

5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenylsulfid, $[Cl.(OH)C_6H_4]_2S$.

Die Lösung von 12.85 g *p*-Chlorphenol in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wird mit 7.5 g Schwefelchlorür (Überschuß) versetzt. Es tritt allmählich eine Temperaturerhöhung von 5° ein; auch sonst ist die Reaktion schwerfällig, erst nach 15 Minuten beginnt Salzsäure zu entweichen. Der nach 24 Stunden entstandene Krystallkuchen wird aus Benzol zweimal umkrystallisiert (die Mutterlauge enthält 4 g des Trisulfids). Das Monosulfid bildet zarte flimmernde Nadeln, Schmp. 174° . Ausbeute 6 g (statt 14.3 g).

Es ist unlöslich in Wasser und kaltem Benzol, mäßig löslich in heißem Benzol, leicht löslich in Äther, Alkohol, Alkalien, Ammoniak und Eisessig.

Eine wesentlich bessere Ausbeute erhält man bei Verwendung von Schwefelchlorid SCl_2 . Aus 25.7 g *p*-Chlorphenol und 10.3 g Schwefelchlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 20.1 g (statt 28.7 g) Monosulfid erhalten. Die Mischung muß eine Stunde auf $40-45^\circ$ erwärmt werden.

¹⁾ B. 23, 553 [1890].

Die Verbindung ist schon von Gazdar und Smiles¹⁾ aus dem betreffenden Sulfoxyd durch Reduktion erhalten worden.

$C_{12}H_8O_2Cl_2S$. Ber. Cl 24.7, S 11.2.

Gef. » 24.5, » 11.3.

Dimethyläther: Aus dem Sulfid in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfats. Undeutliche derbe Krystalle aus Eisessig. Schmp. 112°.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_2S$. Ber. C 53.3, H 3.8, S 10.2.

Gef. » 53.6, » 3.9, » 10.4.

Dibenzoat: Aus dem Sulfid mittels Benzoylchlorids und Pyridins in Äther. Nadeln aus Alkohol und wenig Benzol. Schmp. 145°. Leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in warmem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

$C_{26}H_{16}O_4Cl_2S$. Ber. C 63.0, H 3.2, S 6.5.

Gef. » 63.4, » 3.4, » 6.6.

5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-diphenyltrisulfid, $[Cl(OH)C_6H_3]_2S_3$.

Aus der Mutterlauge des Monosulfids scheiden sich bei freiwilligem Verdunsten 4 g einer Verbindung ab, die jedoch noch unrein ist (Schmp. 125°) und das Trisulfid vorstellt.

In wesentlich reinerem Zustande und in besserer Ausbeute wird die Verbindung erhalten, wenn man bei der Reaktion Schwefel zugibt. Beim Mischen einer Lösung von 12.85 g *p*-Chlorphenol und 1.6 g Schwefel in 100 ccm Schwefelkohlenstoff mit 6.75 g Schwefelchlorür S_2Cl_2 tritt die Reaktion aber erst ein, wenn längere Zeit auf 40° erwärmt wird. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene Monosulfid abfiltriert. Die Mutterlauge liefert das Trisulfid, das — zweimal aus wenig Benzol umkrystallisiert — undeutliche Krystalle vom Schmp. 133° bildet. Das Trisulfid ist in Schwefelkohlenstoff und warmem Benzol leichter löslich als das Monosulfid.

$C_{12}H_8O_2Cl_2S_3$. Ber. C 41.0, H 2.3, S 27.4.

Gef. » 41.2, » 2.3, » 27.8.

Dibenzoat: Aus dem Trisulfid mittels Benzoylchlorids und Pyridins in Äther. Voluminöse, mikrokristallinische Masse, Schmp. 145° (aus Schwefelkohlenstoff). Unlöslich in Äther und Alkohol, wenig löslich in heißem Alkohol leicht löslich in warmem Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

$C_{26}H_{16}O_4Cl_2S_3$. Ber. C 55.8, H 2.9, S 17.2.

Gef. » 56.2, » 3.0, » 17.5.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, April 1916.

¹⁾ Soc. 97, 2252 [1911].