

der verschiedenen Alkoholreihen Verbindungen von der Form  $S_2 \begin{smallmatrix} X_3 \\ | \\ R \end{smallmatrix}$  zu bilden, die der schwefligen Säure oder einer hypothetischen Verbindung  $S_2H_4$  entsprechen, in welcher 3 Aeq. Wasserstoff durch Alkoholradicale, das vierte Wasserstoffäquivalent aber durch 1 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff u. s. w. ersetzt wäre.



## Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald.

### 27) Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid;

von *Robert Otto*.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfobenzid in diesem den Sauerstoff durch äquivalente Mengen von Chlor zu ersetzen und so zu chlorhaltigen Körpern zu gelangen, welche als Ausgangspunkt zu der Darstellung einer Reihe anderer Zersetzungsproducte dienen könnten, habe ich das Verhalten des Phosphorsuperchlorids gegen Sulfobenzid untersucht.

Bringt man gleiche Molecule von Phosphorsuperchlorid und Sulfobenzid in einer mit aufrecht stehendem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte zusammen, so findet in der Kälte keine Reaction statt; erhitzt man jedoch das Gemisch im Oelbade bis auf 160 bis 170°, so verflüssigt es sich bald; setzt man das Erhitzen mehrere Stunden fort, so erstarrt die Masse auch nach dem Erkalten nicht wieder und

man ist nun im Stande, durch Destillation drei verschiedene Producte von constantem Siedepunkte aus ihr abzuscheiden.

I. Aus dem unter  $100^{\circ}$  siedenden Rohproducte gewinnt man durch sehr häufig wiederholte Fractionirung bei 78 bis  $80^{\circ}$  siedendes *Phosphorchlorür*. — Bei dem so erhaltenen Chlorür befindet sich noch ein schwefel- und sauerstoffhaltiger Körper, welcher durch Destillation nicht entfernt werden kann. Zersetzt man das Chlorür durch Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit sehr bald, indem ein gelber Niederschlag von Schwefel entsteht; zu gleicher Zeit riecht die Flüssigkeit deutlich nach Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Da diese beiden Verbindungen sich bekanntlich unter Abscheidung von Schwefel zersetzen, so ist es wahrscheinlich, daß die Bildung desselben im vorliegenden Falle auf das Zusammentreffen der beiden Gase zurückgeführt werden kann. In der wässerigen Flüssigkeit ist außerdem die Salzsäure und phosphorige Säure nachzuweisen. Mit concentrirter Salpetersäure zersetzt sich das Chlorür momentan unter starker Wärmeentwicklung; die Flüssigkeit bleibt klar und enthält den Schwefel in Form von Schwefelsäure.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

- 1) 1,0120 Grm. gaben nach der Carius'schen Methode in einem zugeschmolzenen Rohre mit Salpetersäure erhitzt 2,9650 AgCl, entsprechend 72,4 pC. Cl.
- 2) 0,2210 Grm. gaben eben so behandelt 0,1510  $P_2Mg_4O_7$ , entsprechend 19,5 pC. P.  
0,3365 Grm. gaben 0,2265  $P_2Mg_4O_7$ , entsprechend 19,2 pC. P.
- 3) 0,2200 Grm. gaben 0,060  $8Ba_2O_4$ , entsprechend 3,7 pC. S.

Die Formel für Phosphorchlorür erfordert 23,1 pC. P und 76,9 pC. Cl. Aus den durch die Analyse gefundenen Zahlen geht hervor, daß das Chlorür noch eine schwefel- und sauerstoffhaltige Verbindung enthielt; addiren wir die für Chlor, Schwefel und Phosphor erhaltenen Zahlen (für letzteren die Mittelzahl aus beiden Analysen), so erhalten

wir 95,5 pC., die fehlenden 4,5 pC. sind als Sauerstoff in Rechnung zu bringen.

II. In dem zwischen 100 und 150° übergehenden Rohproducte ist *Monochlorbenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  enthalten. Die Reindarstellung der Verbindung geschieht in folgender Weise. Das zwischen 100 und 150° Uebergehende wird zur Entfernung von Phosphorchlorür (Phosphoroxychlorid) und Salzsäure wiederholt mit kalihaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und schliesslich mit eingesenktem Thermometer auf den constanten Siedepunkt gebracht. Nach zwei- bis dreimaliger Rectification siedet die grösste Menge des Productes constant zwischen 133 und 134°. Das so erhaltene Chlorbenzol gleicht in allen Eigenschaften dem durch Einwirkung von Chlor direct aus Benzol entstehenden; es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von eigenthümlichem nicht unangenehmem Geruche. Durch weingeistiges Kali wird es selbst bei andauerndem Kochen nicht zersetzt.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung rother Dämpfe auf; durch Wasserzusatz fällt *Monochlornitrobenzol* als anfangs ölförmige, aber schnell krystallinisch erstarrende Masse. Die Verbindung krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in ausgezeichnet schönen, mehrere Zoll langen dünnen, spröden, farblosen oder schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Die Analyse des bei 133 bis 134° \*) siedenden Chlorbenzols führte zu folgenden Zahlen :

---

\*) A. H. Church (diese Annalen CXXVIII, 216) giebt den Siedepunkt des reinen Chlorbenzols bei 137°, Fittig (diese Annalen CXXXIII, 49) bei 135 bis 137° an. Ich habe dasselbe sehr häufig fractionirt; es destillirte constant zwischen 133 und 134° über.

- I. 0,2200 Grm. gaben 0,5145  $\Theta\Theta_2$  und 0,0925  $H_2\Theta$ .  
 II. 0,1910 Grm. gaben 0,243 AgCl.  
 III. 0,2035 Grm. gaben 0,4735  $\Theta\Theta_2$  und 0,0865  $H_2\Theta$ .  
 IV. 0,2035 Grm. gaben 0,257 AgCl,

woraus sich die Formel  $C_6H_5Cl$  berechnet :

Berechnung			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
$C_6$	72	64,0	63,8	—	63,5	—
$H_5$	5	4,4	4,7	—	4,7	—
Cl	35,5	31,6	—	31,5	—	31,2
	112,5	100,0.				

Die mit III und IV bezeichneten Analysen sind mit Substanz von einer zweiten Bereitung angestellt.

0,333 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Chlornitrobenzols gaben mit Kalk geglüht 0,2900 AgCl, entsprechend 21,5 pC. Cl.

Die Formel  $C_6H_4(N^{+}_2)Cl$  verlangt 21,3 pC. Cl.

III. Nach dem Abdestilliren des Phosphorchlorürs und Chlorbenzols steigt das Thermometer rasch auf  $240^\circ$  und man erhält aus dem zwischen  $240$  und  $250^\circ$  siedenden Destillate durch Fractionirung bei  $246$  bis  $247^\circ$  siedendes *Sulfo*benzol-

$\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ S\Theta_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$  chlorür als ein farbloses, schwach nach bitteren Man-

deln riechendes, zum Husten reizendes Liquidum, welches sich in feuchter Luft unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

- I. 0,2885 Grm. gaben 0,4390  $\Theta\Theta_2$  und 0,0835  $H_2\Theta$ .  
 II. 0,330 Grm. gaben 0,2710 AgCl.  
 III. 0,200 Grm. gaben 0,2543  $8Ba_2\Theta_4$ .  
 IV. 0,240 Grm. von einer zweiten Bereitung gaben 0,3180  $8Ba_2\Theta_4$ .  
 V. 0,230 Grm. gaben 0,191 AgCl,

woraus sich die Formel  $C_6H_5(\ddot{S}\Theta_2)Cl$  berechnet :

Berechnung			Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C <sub>6</sub>	72	40,8	41,5	—	—	—	—
H <sub>5</sub>	5	2,9	3,2	—	—	—	—
S	32	18,1	—	—	17,5	18,2	—
Θ <sub>2</sub>	32	18,1	—	—	—	—	—
Cl	35,5	20,1	—	20,3	—	—	20,5
	176,5	100,0.					

Um ferner die Identität dieses Sulfobenzolchlorürs mit dem durch Destillation von sulfobenzolsauren Kalium und Phosphorsuperchlorid entstehenden Producte zu constatiren, habe ich dasselbe durch Kochen mit Kalilauge in Sulfobenzolsäure übergeführt und das Kaliumsalz analysirt.

Weingeistiges Kali wirkt auf das Chlorür sehr rasch ein, nach kurzem Erwärmen ist die Zersetzung beendigt; filtrirt man siedend heiß von dem Chlorkalium ab, so scheidet sich in dem Filtrate das sulfobenzolsaure Kalium in kleinen, weissen, stark seideglänzenden rhombischen Tafeln aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden können. Das Salz ist in kaltem Weingeist schwer löslich, leicht löslich in Wasser; aus der concentrirten wässerigen Lösung schieft es in großen dendritisch zusammengewachsenen Nadeln an. Das aus Alkohol erhaltene lufttrockene Salz verlor bei zwei Versuchen bei 140° getrocknet 6,2 pC. und 6,0 pC. Wasser und war dann wasserfrei.

Zur Analyse diente wasserfreies Salz :

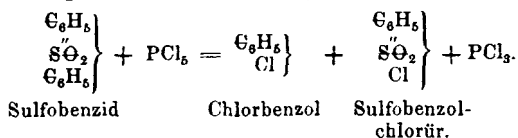
- I. 0,3865 Grm. gaben 0,5180 CΘ<sub>2</sub> und 0,0910 H<sub>2</sub>Θ.
- II. 0,3285 Grm. gaben 0,1440 SK<sub>2</sub>Θ<sub>4</sub>.
- III. 0,2575 Grm. gaben 0,1135 SK<sub>2</sub>Θ<sub>4</sub>.

Diese Resultate stimmen zu der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>KSΘ<sub>3</sub> :

Berechnung			gefunden		
			I.	II.	III.
G <sub>6</sub>	72	36,7	36,6	—	—
H <sub>5</sub>	5	2,6	2,6	—	—
K	39	19,9	—	19,6	19,8
S	32	16,3	—	—	—
Θ <sub>3</sub>	48	24,5	—	—	—
	196	100,0.			

Nach der Entfernung des Sulfobenzolchlorürs bleibt schliesslich in der Retorte ein nicht sehr bedeutender dunkelbrauner pechähnlicher Rückstand, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol. Die Eigenschaften desselben machten eine weitere Untersuchung unmöglich. Vielleicht hängt mit der Entstehung dieses Productes auch die Bildung des bei dem Phosphorchlorür befindlichen schwefelhaltigen Productes zusammen.

Die Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorsuperchlorid erfolgt demnach nach folgender Gleichung :



Läfst man auf ein Molecul Sulfobenzid zwei Molecul Phosphorsuperchlorid einwirken, so bleiben die Producte dieselben; das zweite Molecul Phosphorsuperchlorid bleibt ausserhalb der Reaction.

Das zu den Versuchen dienende Sulfobenzid war durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf reines, zwischen 80 und 82° siedendes Benzol in bekannter Weise dargestellt worden. Den Schmelzpunkt des Sulfobenzids, welchen Gerike \*) ursprünglich bei 115° liegend angegeben hat, habe

\*) Diese Annalen XCVIII, 389.

ich übereinstimmend mit der neueren Angabe von Freund \*) bei 128 bis 129° gefunden. Das Freund'sche Product war durch Destillation von phenylschwefliger Säure erhalten worden.

Aus Alkohol erhält man das Sulfobenzid in kleinen seidenglänzenden rhombischen Tafeln; als bei einem Versuche noch nicht alles Sulfobenzid durch das Phosphorsuperchlorid zersetzt war, schied sich das Sulfobenzid in wohlausgebildeten Rhomboëdern von beträchtlichen Dimensionen aus dem Gemische von Chlorbenzol und Sulfobenzolchlorür aus.

Schließlich will ich noch erwähnen, daß ich mich vergeblich bemüht habe, Bromsubstitute des Sulfobenzids darzustellen. Ich habe Brom auf ätherische und alkoholische Lösungen von Sulfobenzid in der Kälte und in der Wärme einwirken lassen, immer krystallisirte unverändertes Sulfobenzid heraus. Auch durch Erhitzen desselben mit Wasser und Brom im zugeschmolzenen Rohre erhielt ich negative Resultate.

Greifswald, am 28. Juni 1865.

---

## Einige Versuche zur Bestimmung des Einflusses, welchen die Bodenfeuchtigkeit auf die Vegetation ausübt; von Professor *Ilienkovf*.

Die Versuche, die ich in dieser Beziehung anstellte, waren auf folgende Weise ausgeführt.

---

\*) Diese Annalen CXX, 76.