

54. Henry Bergreen: Untersuchungen über das Thiophosgen.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Das bis vor Kurzem sehr schwer zu erhaltende Thiophosgen ist seit seiner Einführung in die Technik ein leicht zugänglicher Körper geworden.

Durch die Güte des Herrn Dr. Kern, Mitinhabers der Firma Kern & Sandoz in Basel, erhielt Herr Professor Victor Meyer bald nach der ersten fabrikmässigen Herstellung des Thiophosgens grössere Mengen dieses interessanten Körpers. Auf seine Veranlassung und in seinem Laboratorium in Göttingen habe ich nachstehende Untersuchung über dasselbe angestellt.

Das von der Firma Kern & Sandoz übersandte Thiophosgen ist eine rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die durch die Feuchtigkeit der Luft langsam zersetzt wird und deshalb beim Oeffnen des Gefässes stark raucht. Es besitzt einen die Schleimbäute sehr angreifenden, süsslichen Geruch. Der Siedepunkt desselben liegt bei 68 bis 74°, nur geringe Mengen gehen einige Grade höher über.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0.1405 g Substanz gaben 0.380 g Chlorsilber = 66.66 pCt. Chlor.

II. 0.0965 g Substanz gaben 0.263 g Chlorsilber = 67.14 pCt. Chlor.

Mittel = 66.9 pCt. Chlor.

I. 0.1405 g Substanz gaben 0.277 g Baryumsulfat = 27.87 pCt. Schwefel.

II. 0.0965 g Substanz gaben 0.176 g Baryumsulfat = 25.1 pCt. Schwefel.

III. 0.3545 g Substanz gaben 0.653 g Baryumsulfat = 25.3 pCt. Schwefel.

Mittel = 25.79 pCt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	61.7	66.9 pCt.
S	27.82	25.79 »

Dem technischen Thiophosgen ist demnach noch Chlorkohlenstoff beigemischt, von dem es durch Destillation zu trennen wohl kaum möglich sein wird.

Um den Körper als wirkliches Thiophosgen zu charakterisiren, wurden etwa 5 g desselben in eine 20—30 cm lange Röhre eingeschlossen und den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt. Den Anfang einer Krystallisation konnte man schon nach wenigen Stunden bemerken. Nach einigen Tagen war fast die ganze Flüssigkeit in die von Rathke¹⁾ entdeckte, feste, polymere Modification des Thiophosgens übergegangen.

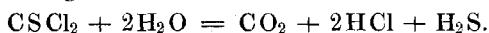
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 195.

Die schön ausgebildeten Krystalle brauchten nur mittelst Filtrirpapier von dem anhängenden, flüssigen Thiophosgen befreit und über Schwefelsäure getrocknet zu werden; sie zeigten sogleich den von Rathke angegebenen Schmelzpunkt von 112.5°.

Einwirkung von Thiophosgen auf Wasser.

Während Phosgen von Wasser sofort zerstört wird, ist Sulfocarbonylchlorid gegen kaltes Wasser sehr beständig. Gänzlich wird es von demselben erst nach wochenlangem Stehen, zersetzt. Kocht man es mit Wasser, so ist die Zersetzung auch erst nach einigen Stunden vollendet.

Als Zersetzungsproducte treten Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf. Das Thiophosgen reagirt also mit Wasser im Sinne folgender Gleichung:



Einwirkung von Thiophosgen auf Ammoniak.

Rathke¹⁾ giebt an, dass Thiophosgen von wässrigem Ammoniak in Rhodanammonium verwandelt wird. Die letzte Reaction ist auffallend, da die Bildung von Thioharnstoff zu erwarten war, und es erschien mir deshalb von Interesse, zu sehen, ob das Thiophosgen, in absolut reinem Aether gelöst, mit Ammoniakgas dieselbe Umwandlung erleiden, oder ob es, dem Phosgen analog, Thioharnstoff bilden würde.

Der Versuch hat in ersterem Sinne entschieden.

Thiophosgen wurde in wasser- und alkoholfreiem Aether gelöst und in diese Mischung sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas geleitet.

Es trat eine stürmische Reaction unter heftiger Wärmeentwicklung ein, so dass aller Aether nach der Reaction verdampft war. Ammoniakgas wurde bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet, und das Reactionsproduct zur Entfernung des Salmiak mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Ausser dem Salmiak blieb noch in geringer Menge ein vollständig unlöslicher, braungelber Körper zurück, den Rathke ebenfalls bei der Einwirkung von Ammoniak auf Perchlormethylmercaptan erhielt, und den er als identisch mit dem Pseudoschwefelcyan bezeichnet.

Nach dem Verdampfen des Alkohols hinterblieb ein Körper, der mit Eisenchlorid die Rhodanreaction gab und sich als fast reines Rhodanammonium erwies.

Um nun zu sehen, ob das erhaltene Product allein aus Rhodanammonium bestand, wurde es mit feuchtem Silberoxyd verrieben,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 195.

auf dem Wasserbad mehrere Stunden bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks erwärmt und der Niederschlag abfiltrirt.

Im Filtrat war eine Silberverbindung enthalten, die mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Abfiltriren des Schwefelsilbers auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde. Es hinterblieben weisse Kryställchen, deren wässrige Lösung mit Chlorbaryum einen in Wasser unlöslichen Niederschlag gab und mit Natronlauge Ammoniak entwickelte. Auf eine weitere Untersuchung konnte leider wegen der äusserst geringen Menge, in welcher dieser Körper auftrat, nicht eingegangen werden. Ich bemerke indessen, dass man denselben Körper erhält, wenn man käufliches Rhodanammium in Wasser löst, die Lösung mit Silberoxyd zersetzt und das Filtrat eindampft.

Das Thiophosgen wird also durch Ammoniak im Sinne der Gleichung zersetzt: $CS\langle Cl_2 + H_2 \rangle NH = 2HCl + CSNH$.

Es ist indessen möglich, dass als Zwischenreaction die Umsetzung: $CS\langle Cl + NH_3 = HCl + CS\langle Cl NH_2$ eintritt, und dass das so gebildete Thioharnstoffchlorid erst secundär im Sinne der Gleichung: $CS\langle Cl NH_2 = HCl + CSNH$ gespalten wird.

Um die letztere Vermuthung zu prüfen, untersuchte ich die

Einwirkung von Thiophosgen auf Salmiak,

um das hypothetische Thioharnstoffchlorid darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das Thiophosgen, in der Erwartung, dass es sich ähnlich dem Phosgen verhalten würde, mit überschüssigem Salmiak in eine Röhre eingeschmolzen und einige Stunden auf 200° erhitzt. L. Gattermann¹⁾ und G. Schmidt haben bekanntlich gefunden, dass Phosgen, wenn es über auf 400° erhitzten Salmiak geleitet wird, Harnstoffchlorid, $CO\langle Cl NH_2$, erzeugt.

Indessen verlief die Reaction nicht im erwarteten Sinne, sondern es bildete sich Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Es fand also eine Zersetzung des Sulfocarbonylchlorids nach folgender Gleichung statt: $2CSCl_2 = CS_2 + CCl_4$. Und zwar scheint hierbei der Salmiak katalytisch zu wirken, denn, wie ein späterer Versuch zeigte, fand, wenn man Thiosphosgen allein in einer Röhre ebensolange auf 200° erhitzte, keine derartige Zersetzung statt.

P. Klason²⁾ fand ebenfalls, dass Thiophosgen auf 200° erhitzt, nur in ganz geringen Mengen Zersetzung erleidet.

Nach der Erhitzung mit Salmiak war dieselbe eine vollständige.

¹⁾ Diese Berichte XX, 118.

²⁾ Diese Berichte XX, 2379.

Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin.

Löst man Diphenylamin in Aether und lässt hierzu in Aether gelöstes Thiophosgen langsam fließen, versetzt mit Wasser und verdunstet die ätherische Schicht, so erhält man, auch wenn man die dazu erforderlichen Mengenverhältnisse gewählt hat, kein Harnstoffchlorid, sondern den tetrasubstituirten Harnstoff. Da zur gleichen Zeit, als ich mit dieser Reaction beschäftigt war, eine Arbeit über die Einwirkung von secundären Aminen auf Thiophosgen durch O. Billeter¹⁾ veröffentlicht wurde, sind von meiner Seite auf diesem Gebiete keine weiteren Versuche angestellt worden.

Der durch die Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin erhaltene Körper zeigt alle Eigenschaften des von Bernthsen und Friese²⁾ durch Erhitzen von Tetraphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff dargestellten Tetraphenylthioharnstoffes. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Die Analyse der glasglänzenden, kleinen Nadeln von schwachgelber Farbe bestätigte ebenfalls die Bildung des Harnstoffes.

0.141 g Substanz gaben 0.114 g Baryumsulfat = 8.18 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{25}H_{20}N_2$ waren 8.4 pCt. Schwefel.

Der Stickstoff wurde qualitativ nachgewiesen.

Einwirkung von Thiophosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Da Sauerstoff und Schwefel meist völlige Analogie zeigen, so ist es immer das Bestreben der Chemiker gewesen, die den Sauerstoffverbindungen entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen.

Gelungen ist dies bisher nicht bei den Acetonen, denn sowohl Wislicenus³⁾ als auch Claus⁴⁾ erhielten bei ihren Versuchen, Thioacetone darzustellen, statt dessen Duplothioketone. Ersterer destillirte Aceton mit Schwefelphosphor, letzterer hoffte die Bildung von Thioacetone durch Oxydation des Isopropylmercaptans mit Chromsäure zu bewirken. Behr⁵⁾ und Engler⁶⁾ geben an, dass es ihnen gelungen ist, Thiobenzophenone darzustellen, doch sind die von ihnen dargestellten Körper, wie ich des weiteren unten beweisen werde, keine Thioketone. Mir erschien zur Darstellung dieser Körperklasse das Thiophosgen als der geeignete Ausgangspunkt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1629.

²⁾ Diese Berichte XV, 1530.

³⁾ Zeitschrift für Chem. 1869, 324.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 532.

⁵⁾ Diese Berichte V, 970.

⁶⁾ Diese Berichte XI, 923.

Je 5 g Thiocarbonylchlorid wurden in 25 g thiophenfreiem Benzol gelöst, und allmählich hierzu in ganz kleinen Portionen 8—10 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen; es ist rathsam, nach jedesmaligem Eintragen auf dem Wasserbade einige Augenblicke das Gemisch zu erwärmen und dann tüchtig umzuschütteln.

Die Salzsäureentwicklung ist eine mässige. Nachdem alles Aluminiumchlorid zugesetzt war, wurde noch ein bis anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis nur noch in ganz geringem Maasse Salzsäure entwich. Hierauf wurde die Mischung mit Eis versetzt und mehrmals mit Aether umgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde einige Mal mit Soda, dann mit Wasser gewaschen und darauf über Chlorcalcium getrocknet. Nach Vertreibung des Aethers hinterblieb ein rothbraunes Oel, welches sich nicht destilliren liess, auch nicht im Vacuum. Bei der Destillation zersetzt es sich, ein Theil des übergehendes Oeles krystallisirt, doch enthalten diese Krystalle keinen Schwefel mehr.

Das nicht destillirte Oel wurde deshalb über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrocknet und dann eine Analyse ausgeführt.

0.149 g Substanz gaben 0.204 g Baryumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{10}S$	Gefunden
16.16	17.46 pCt.

Die Analyse dieses Oeles, welches leicht löslich in Aether, Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol ist, giebt also einen dem Thiobenzophenon ziemlich nahen Schwefelgehalt; die Möglichkeit, den Körper zu reinigen, ist indessen durch die Eigenschaft desselben ausgeschlossen. Während daher die Analyse keinen ganz bestimmten Ausschlag gab, konnte durch Behandlung des Körpers mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin der Beweis erbracht werden, dass in Wirklichkeit das erwartete Thiobenzophenon entstanden war.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Thiobenzophenon.

1 g Thiobenzophenon wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit 2 g salzsauren Hydroxylamin und der äquivalenten Menge alkoholischem Kali versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Die Reaction, welche sofort eintritt und sich an dem Entweichen von Schwefelwasserstoff zu erkennen giebt, ist nach etwa einer halben Stunde vollendet. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Wasser versetzt, wodurch nach einiger Zeit kleine, weisse Nadeln sich abschieden. Sie zeigten nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 137—138° und erwiesen sich identisch mit dem Diphenylacetoxim.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.164 g Substanz gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19° Celsius und 741 mm Barometer.

Ber. für $C_{13}H_{11}NO$	Gefunden
7.10	7.17 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiobenzophenon.

1 g Thiobenzophenon wurde mit wenig Alkohol versetzt und mit frisch destillirtem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Es entwich sogleich Schwefelwasserstoff, dessen Entwicklung 24 Stunden andauerte. Auf Zusatz von Wasser schieden sich Krystalle ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol den Schmelzpunkt 137° besaßen. Dieser ist dem Phenylhydrazinderivat des Benzophenons eigen.

Eine Analyse bestätigte gleichfalls die Bildung des genannten Körpers.

0.1575 g der Substanz gaben 14.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° Celsius und 747 mm Barometer.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$	Gefunden
N 10.29	10.33 pCt.

Diese Reactionen beweisen unzweifelhaft, dass der erhaltene Körper ein wahres Thioketon ist.

Die erste Angabe, das Thiobenzophenon dargestellt zu haben, rührt von Arno Behr¹⁾ her. Derselbe liess Kaliumsulfhydrat auf Benzophenonchlorid einwirken und erhielt einen Körper, der bei 152—153° schmolz, und den er der Analyse nach für Thiobenzophenon hielt.

Mehrere Jahre später bewies Engler²⁾, dass dies Product aus einem Gemisch von zwei Körpern besteht; aus einem, der bei 151° schmilzt, und der nach Engler ein Pinakon von der Constitution $C_6H_5C(SH)C_6H_5$

ist, und aus einem zweiten, der bei 146.5° schmilzt, und den er als das eigentliche Thiobenzophenon bezeichnet.

Da nun die beiden Engler'schen Körper wohl charakterisirt sind sowohl durch schöne Krystallisation als auch durch constante Schmelzpunkte, während mein als wirkliches Thiobenzophenon erwiesenes Product ein nicht krystallisirbares Oel ist, obgleich ich es länger als ein halbes Jahr über Schwefelsäure stehen liess, so erschien es mir nothwendig, das Verhalten jener beiden Engler'schen Körper gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu ihrer Charakterisirung zu unter-

¹⁾ Diese Berichte V, 970.

²⁾ Diese Berichte XI, 923.

suchen. Erwähnt möge hier noch sein, dass ich auch versucht habe, eine Krystallisation meines Thiobenzophenons dadurch hervorzurufen, dass ich zwei Portionen desselben einige Krystalle von je einem der beiden Engler'schen Körper einimpfte. Aber auch dies blieb erfolglos.

Ich stellte mir also die beiden Engler'schen Körper genau nach dessen Vorschriften dar. Die erhaltenen Substanzen zeigten genau die von ihrem Entdecker beschriebenen Eigenschaften.

Zur Darstellung des Engler'schen Pinakons wurde eine alkoholische Lösung von Benzophenon mit einer gesättigten Lösung von Schwefelammonium vermischt und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Letztere Operation wurde von acht zu acht Tagen sechs Wochen lang wiederholt, während welcher Zeit die wohl verschlossene Flasche an einem lauwarmen Ort aufbewahrt worden war. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedenen Nadeln durch Krystallisation gereinigt.

Um das Engler'sche sogenannte Thiobenzophenon darzustellen, wurde Benzophenonchlorid, das nach der Vorschrift von Kekulé und Franchimont¹⁾ dargestellt war, tropfenweise mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium zur Einwirkung gebracht, das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, und die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidende Masse mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Auf die so dargestellten Körper liess ich zu wiederholten Malen sowohl freies Phenylhydrazin, als auch salzsaures in alkoholischer und wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge Natriumacetat, ebenso salzsaures Hydroxylamin mit dem äquivalenten Gewicht Kali in der Wärme wie in der Kälte einwirken. Es ist mir aber nicht gelungen ein stickstoffhaltiges Derivat derselben zu erhalten, sondern die Körper verharzten unter Schwefelwasserstoffentwicklung oder blieben unverändert. Aus diesem Verhalten der Engler'schen Körper geht hervor, dass keiner von beiden das einfache, eigentliche Thiobenzophenon ist, sondern der erstere, aus Benzophenon und Schwefelammonium dargestellte, ist, wie der Entdecker schon angiebt, ein pinakonartiger, während der zweite, bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid auf Schwefelkalium entstandene, sehr wahrscheinlich ein polymeres des Thiobenzophenons ist, welches dem Wislicenus'schen Thioduploacetone entspricht.

Somit ist der von mir dargestellte Körper das einzige bisher bekannte »Thioketon«. In Bezug auf das Tetramethyldiamidothiobenzophenon von Kern sei noch erwähnt, dass Hr. Prof. Dr. V. Meyer²⁾ der schönen Färbung wegen, die diesem Körper eigen

¹⁾ Diese Berichte V, 908.

²⁾ Diese Berichte XX, 1732.

ist, denselben nicht für ein einfaches Keton hält, sondern das Bestehen einer desmotropen Form für wahrscheinlich erklärt hat. Da, wo die Substanz als Keton reagirt, geht die Bindung vorübergehend in die ketonartige über.

Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkäthyl.

Um auch Thioketone der Fettreihe darzustellen, untersuchte ich die Einwirkung von Thiocarbonylchlorid auf Zinkäthyl.

Am besten führt man den Versuch aus, indem man in einen Fractionirkolben, dessen langes Abflussrohr nach oben gerichtet und mit einem Kühler versehen ist, Thiophosgen in wasser- und alkoholfreie, sehr verdünnter ätherischer Lösung bringt und auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann lässt man durch den Tubulus mittelst eines Tropftrichters langsam Zinkäthyl, welches ebenfalls mit reinem Aether stark verdünnt ist, zufließen.

Es findet eine stürmische Reaction statt; es ist deshalb nöthig, nach jedem Zugeben von Zinkäthyl ein wenig zu warten, bis der Aether wieder ruhig siedet. Nachdem alles Zinkäthyl verbraucht ist, wird wenig Wasser vorsichtig zugesetzt, alsdann das Zinkoxyd mit Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zur Zerstörung des eventuell noch vorhandenen Thiophosgens mit Ammoniak und dann mit Wasser behandelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein röthliches, stark riechendes Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es wurde deshalb mit diesen übergetrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

Eine Analyse desselben ergab statt 31.37 pCt. Schwefel, die sich für die Formel $CS(C_2H_5)_2$ berechnen, 38.13 pCt.

$\frac{1}{2}$ g dieses Oeles wurde mit wenig absolutem Alkohol versetzt und mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin erwärmt. Es trat sofort Schwefelwasserstoffentwicklung ein. Mit dem Erwärmen wurde fortgefahren, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwich. Der Alkohol wurde dann zum grössten Theil vertrieben, das rückständige Oel in Aether gelöst, mehrmals anhaltend mit stark verdünnter Salzsäure geschüttelt, mit Wasser gereinigt und getrocknet. Da das erhaltene Product nicht krystallisirbar und nicht destillbar war, wurde von demselben direct eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.1145 g Substanz gaben 7.7ccm feuchten Stickstoff bei 20^o C. und 761 mm Barometer.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2$	Gefunden
N 15.9	7.7 pCt.

Zwar ergibt die Analyse nur etwa die Hälfte der berechneten Stickstoffmenge, aber diese ist genügend, um zu beweisen, dass sich wirklich ein stickstoffhaltiger Körper gebildet hat. Folglich hat sich

wahrscheinlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Thiophosgen das erwartete Thioäthylketon gebildet, das ich indessen nicht rein erhalten habe.

In gleicher Weise liess ich Zinkmethyl auf Thiophosgen wirken, es resultirte ebenfalls ein schwefelhaltiges mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel.

Die Untersuchung dieser Körper konnte ich leider wegen veränderter Lebensstellung nicht vollenden, sie wird aber im hiesigen Laboratorium wieder aufgenommen werden.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumalkoholat.

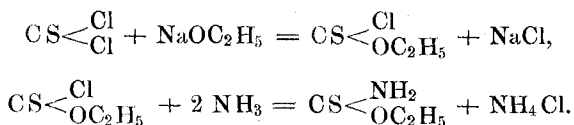
Kocht man Alkohol mit Thiophosgen einige Zeit auf dem Wasserbade, so fällt auf Zusatz von Wasser ein hellgelbes Oel aus, das, wie Rathke angiebt, ein Gemisch von Chlorthioameisensäureester und Thiokohlensäureester ist. Ich wandte statt des Alkohols Natriumalkoholat an.

Die Reaction von Thiophosgen auf im zehnfachen Gewichte Alkohol gelöstes Natrium ist eine sehr heftige, es muss deshalb das Sulfoacetylchlorid in starker Verdünnung mit Aether angewandt werden.

Lässt man auf 1 Molekül Natriumalkoholat 1 Molekül Thiophosgen reagiren, indem man letzteres zum ersteren langsam unter Umschütteln zutropfen lässt, und setzt, wenn alles Thiocarbonylchlorid zugegeben ist, Wasser hinzu, so fällt ein hellgelbes Oel aus, das bei 130° zu destilliren anfängt und unter stetigem, langsamem Steigen des Thermometers bis etwa 160° überdestillirt. Einen constanten Siedepunkt des entstandenen Chlorthioameisensäureesters zu erreichen, ist mir nicht gelungen. Derselbe wird sehr wahrscheinlich zwischen 130 bis 135° liegen. Eine Analyse des bei 140—145° überdestillirten Oeles ergab 1½ pCt. Chlor zu wenig.

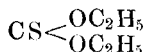
Die Bildung des Chlorthioameisensäureesters wurde folgendermaassen nachgewiesen:

Das von 130—140° übergegangene Oel wurde mit wässrigem Ammoniak versetzt, es trat sofort Reaction unter spontaner Erwärmung ein. Das Gemisch wurde mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirten feine, weisse Blättchen, die den Schmelzpunkt von 38° zeigten und sich als Xanthogenamid erwiesen; die Reactionen sind also nach folgenden Gleichungen verlaufen:



Lässt man auf 2 Moleküle Natriumalkoholat 1 Molekül Sulfo-carbonylchlorid einwirken und setzt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Wasser hinzu, so sondert sich ebenfalls ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das beim Fractioniren zum grössten Theil bei 160° überdestillirt.

Eine Analyse dieser Fraction bestätigte die Bildung des Thiokohlensäureesters



0.141 g Substanz gaben 0.2465 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
S 23.88	24.02 pCt.

Abweichend von meinen Beobachtungen fand P. Klason¹⁾, dass Thiophosgen mit Natriumalkoholat nach der Formel reagirt:



Wahrscheinlich haben daher Klason und ich unter abweichenden Bedingungen gearbeitet.

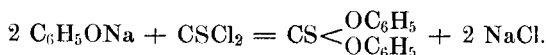
Einwirkung von Thiophosgen auf Phenolnatrium.

Phenol wurde in wässriger Natronlauge gelöst und Thiophosgen hinzugegeben. Die Mischung erwärmte sich und kam in's Kochen, weshalb gekühlt werden musste. Es schied sich ein Oel aus, das bei weiterem Kühlen zu Krystallen erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisiren derselben aus heissem Alkohol, aus welchem sich weisse glänzende Krystalle warzenförmig vereinigt ausschieden, wurde ein constanter Schmelzpunkt bei 97° beobachtet. Der gebildete Körper ist, der Analyse nach, Thiokohlensäurephenylester; er besitzt einen nicht unangenehmen obstähnlichen Geruch.

0.1545 g Substanz gaben 0.159 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{SO}_2$	Gefunden
S 13.91	14.14 pCt.

Die Umsetzungsgleichung ist diese:



Thiophosgen und Natriumacetessigester.

Lässt man Phosgen, COCl_2 , auf Natriumacetessigester einwirken, so reagirt es, wie Leuckart²⁾ gefunden hat, analog dem Sulfurychlorid, es bildet Chloracetessigester.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2384.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2093, 2094.

Conrad und Guthzeit¹⁾ gelang es jedoch im vorigen Jahre die beiden Acetessigesterreste durch das zweiwerthige Radical »CO« zu verbinden, indem sie Carbonylchlorid nicht auf Natriumacetessigester, sondern auf Kupferacetessigester einwirken liessen.

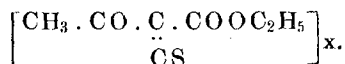
Hierbei entstand aber nicht, wie sie erwartet hatten, der einfache Carbonyldiacetessigester, sondern durch Wasserstoffumlagerung und dann eintretender Condensation der Ester der Carbonyldehydracetsäure.

Letzterer enthält eine ringförmig geschlossene Kette mit 5 Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom und liefert mit Ammoniak und Aminen Pyridinderivate.

Abweichend verläuft die Reaction des Thiophosgens: ein Molekül Thiophosgen wirkt auf ein Molekül Natriumacetessigester in der Art ein, dass sowohl das Natrium als auch der demselben benachbarte Wasserstoff durch Chlor fortgenommen und für dieselben das zweiwerthige Radical Thiocarbonyl eingeführt wird.

Lässt man zu Natriumacetessigester, der auf bekannte Art aus Natriumalkoholat und Acetessigester dargestellt ist, Thiophosgen, das mit der mehrfachen Menge Aether verdünnt ist, durch einen Tropftrichter langsam fließen, so tritt eine fast explosionsartige Reaction ein. Setzt man nach beendeter Einwirkung Wasser zu dem Reactionproduct, so scheiden sich kleine gelbliche Nadeln aus. Dieselben sind in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Alkohol schwer löslich. Sie wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dieselben erwiesen sich als der von Norton und Oppenheim²⁾ im Jahre 1877 beschriebene Thiocarbonylacetessigester,



Die schwach gelblich gefärbten Nadeln werden bei 152° weich und schmelzen bei 156—162°.

Norton und Oppenheim erhielten diesen Körper durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff und Acetessigester bei Gegenwart von Metalloxyden in einer Röhre auf 160°.

0.1035 g Substanz gaben 0.047 g Wasser und 0.1855 g Kohlensäure.

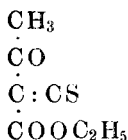
0.1135 g Substanz gaben 0.1535 g Baryumsulfat.

	Ber. für C ₇ H ₈ O ₃ S	Gefunden
C	48.89	48.88 pCt.
H	4.64	5.14 »
S	18.60	18.58 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 19.

²⁾ Diese Berichte X, 703.

Die einfachste Formel wäre also:



Doch glaube ich nicht, dass der Thiocarbonylacetessigester diese einfache Constitution besitzt, wahrscheinlicher ist es, dass Polymerisation eingetreten ist. Da nämlich der erhaltene Körper weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin reagirt, sondern bei der Behandlung mit diesen Reagentien in genau derselben Weise verharzt, wie wir es bei dem sog. Engler'schen Thiobenzophenon gesehen haben, so erscheint es mir unwahrscheinlich, dass der Thiocarbonylacetessigester ein wahres Thioketon ist.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Kupferacetessigäther habe ich denselben Körper erhalten.

Der Kupferacetessigester wurde in Aether suspendirt und zu dieser Mischung durch einen Tropftrichter mit Aether verdünntes Thiophosgen zugelassen.

Nach einigen Augenblicken trat die Reaction unter mässigem Sieden des Aethers ein, während das Gemisch eine grünlichbraune Färbung annahm. Als die Einwirkung zu Ende war, wurde Wasser zugesetzt und mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen Lösung wurde reiner Thiocarbonylacetessigester erhalten.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriummethylacetessigester.

Von Interesse erschien nach diesem Ergebniss die Frage, wie sich Thiophosgen gegen einen Acetessigester verhalten würde, dessen eines Wasserstoffatom der CH_2 -Gruppe durch ein Alkoholradical ersetzt ist.

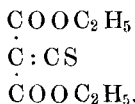
In genau derselben Weise wie auf Natriumacetessigester wurde deshalb Thiophosgen auf Natriummethylacetessigester zur Reaction gebracht. Es entstand ein schwefelhaltiges, chlorfreies, nicht destillirbares Oel, aus welchem ein krystallisirtes Product nicht erhalten wurde.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriummalonsäureester.

Auf gleiche Weise wie auf Natriumacetessigester wirkt Thiophosgen auf Natriummalonsäureester. Es entsteht der Thiocarbonylmalonsäureester. Natürlich gilt für denselben in Bezug auf Constitution und Namen dasselbe, wie für Thiocarbonylacetessigester, da er ganz analoge Eigenschaften zeigt.

Der Thiocarbonylmalonsäureester, der gleichfalls sofort beim Zusetzen von Wasser zum Reactionsproduct ausfiel, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich in kleinen, fleischfarbigen Nadeln ausschied. Er schmilzt bei 177—178°, nachdem er einige Grade vorher weich geworden war.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



0.1485 g Substanz gaben 0.1745 g Baryumsulfat.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$	Gefunden
15.84	16.21 pCt.

Verseifung des Thiocarbonylmalonsäureesters.

Der Thiocarbonylmalonsäureester wurde mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, bis eine Probe mit Wasser keinen Niederschlag mehr ergab. Dann wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei entwich etwas Schwefelwasserstoff, und eine Säure fiel sogleich in krystallinischer Form aus.

Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen und abgepresst.

Umkrystallisiren lässt sich die Säure nicht, da sie beim Lösen unter Schwefelwasserstoffentwicklung weiter zersetzt wird. Infolgedessen gab die Analyse nur ein annäherndes Resultat.

0.083 g Substanz gaben 0.108 g Baryumsulfat = 17.9 pCt. Schwefel.

Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{S}$ 21.9 pCt.

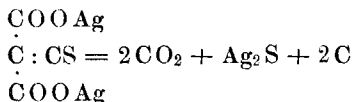
Die wässrige Lösung der Säure gab mit Bleiacetat, Chlorbarium, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat und Nickelsulfat weisse Niederschläge, mit Eisenchlorid eine gelbliche und mit Kupfersulfat eine grünlichgelbe Fällung.

Silbersalz der Säure.

Die Lösung der Säure in möglichst wenig Ammoniak wurde filtrirt und mit Silbernitrat versetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Das schwach gelbliche Silbersalz wurde sogleich mittelst der Strahlpumpe abgesaugt, sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und eine Nacht im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Gegen Licht ist das Salz ziemlich beständig, bringt man jedoch ein winziges Flämmchen tief unter den Porzellantiegel, in welchem das Salz sich befindet, so verpufft dasselbe wie Schiefspulver unter Zurücklassung einer sehr voluminösen, schwarzen Staubmasse, die ganz das

Aussehen von amorpher Kohle hat. Die Formel des Salzes lässt dies leicht verstehen, da dieselbe sich glatt in Schwefelsilber, Kohlenstoff und Kohlensäure zerlegen lässt. Die Zersetzung dürfte im Wesentlichen der Gleichung entsprechen:



Das Salz wurde deshalb zur Analyse mit Königswasser in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbad wiederholt eingedampft und dann das Silber als Chlorsilber bestimmt.

Aber auch so konnte wegen der nicht völligen Reinheit der Säure nur ein annäherndes Resultat erlangt werden.

Die Analyse ergab nämlich 0.8 pCt. Silber zu wenig.

0.1115 g Silbersalz gaben 0.0875 g Chlorsilber = 0.0657 g Silber = 58.92 pCt. Silber.

Berechnet sind 59.77 pCt. Silber.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumdesoxybenzoïn.

In seinen Abhandlungen ¹⁾ »Ueber die negative Natur der Phenylgruppe« berichtete Hr. Professor Victor Meyer, dass das Desoxybenzoïn die Reactionsfähigkeit des Acetessigesters und des Malonsäureesters theilt. Im Laufe der weiter fortgesetzten Untersuchung über die aciden Eigenschaften des Desoxybenzoïns fand er in Gemeinschaft mit Oelkers, dass dasselbe nur ein Wasserstoff-Atom durch ein Radical ersetzen kann.

In Bezug auf die Reaction mit Thiophosgen verhält sich indessen das Desoxybenzoïn vollständig wie Natriumacetessigester und Malonsäureester, es werden beide Methylen-Wasserstoffatome desselben ersetzt.

Setzt man nach beendeter Reaction, die unter denselben Bedingungen wie mit Natriumacetessigester durchgeführt wurde, Wasser hinzu, so schwimmt auf der wässrigen Salzlösung ein Oel, aus dem auf Zusatz von Aether kleine gelbe Krystalle ausfallen.

Das Thiocarbonyldesoxybenzoïn wird übrigens aus der Reactionsmasse am besten isolirt, indem man das Ausgeschiedene (Kochsalz und den neuen Körper) direct abfiltrirt, und durch Waschen mit Wasser das Kochsalz, mit Aether unangegriffenes Desoxybenzoïn entfernt. Der Körper, welcher weitaus nicht in der theoretischen Menge erhalten wird, krystallisirt in kleinen Nadeln, die eine schöne, goldgelbe Farbe besitzen, bei 279° weich werden und bei 285—286° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 534 und 2944.

In Aether, Schwefelkohlenstoff, heissem Alkohol und Ligroin ist Thiocarbonyldesoxybenzoïn noch viel schwerer löslich als Thiocarbonylacetessigester und Thiocarbonylmalonsäureester. Am besten wird Thiocarbonyldesoxybenzoïn umkrystallisirt, indem man es in heissem Chloroform, in welchem es sich am leichtesten löst, aufnimmt, bis zur eintretenden Trübung Alkohol zugiebt, wiederum auf dem Wasserbade bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit erwärmt und dann langsam erkalten lässt.

Die Lösung des Thiocarbonyldesoxybenzoïns in Chloroform fluorescirt schön grün.

0.1085 g Substanz gaben 0.108 g Baryumsulfat.

Ber. für C ₁₅ H ₁₀ OS	Gefunden
S 13.44	13.67 pCt.

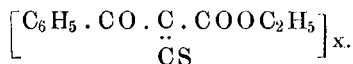
0.238 g Substanz gaben 0.6505 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
C 75.6	74.45 pCt.
H 4.2	4.3 »

Eine prachtvolle Farbenreaction zeigt das Thiocarbonyldesoxybenzoïn. Wird die geringste Spur desselben mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zussmengebracht, so löst sich das Thiocarbonyldesoxybenzoïn darin mit einer tief blauvioletten Färbung auf, ähnlich wie Chamäleonlösung. Durch Wasser wird die Färbung wieder zerstört unter Ausfällung des Thiocarbonyldesoxybenzoïns.

Einwirkung von Thiophosgen auf Natriumbenzoylessigester.

Natriumbenzoylessigester und Thiophosgen reagiren leicht mit einander unter Bildung von Thiocarbonylbenzoylessigester:



Die gelblichen Nadeln desselben, die bei 151⁰ weich werden und den Schmelzpunkt 162—164⁰ zeigen, wurden aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol, umkrystallisirt.

0.1195 g Substanz gaben 0.118 g Baryumsulfat.

Ber. auf C ₁₂ H ₁₀ O ₃ S	Gefunden
S 13.67	13.56 pCt.

Der Thiocarbonylbenzoylessigester löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Färbung auf, auf Zusatz von Wasser wird er aus der Lösung gefällt.

U e b e r b l i c k .

Zum Schluss mögen die erhaltenen Resultate kurz zusammengestellt werden.

Thiophosgen wird von Wasser, wenn auch schwer, zersetzt zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

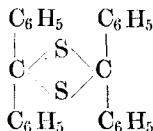
Ammoniak bildet mit Thiophosgen Rhodanammonium, sowohl mit wässrigem Ammoniak, als auch mit trockenem Ammoniakgas in wasserfreier ätherischen Lösung, im letzteren Falle entsteht noch in kleiner Menge ein Körper, der ein lösliches Silbersalz bildet und mit Chlorbaryum einen weissen Niederschlag giebt.

Durch Salmiak wird Thiophosgen beim Erhitzen auf 200° katalytisch zersetzt zu Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diphenylamin entsteht Tetraphenylsulfoharnstoff.

Thiophosgen giebt mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Thiobenzophenon.

Das Engler'sche sog. Thiobenzophenon reagirt nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin und ist kein wahres Thioketon, sondern hat wahrscheinlich die Formel:



Bei der Einwirkung von Thiophosgen auf Zinkalkyle resultiren Oele, die mit Phenylhydrazin reagiren, aber noch nicht rein erhalten worden sind.

Mit Natriumalkoholat entsteht Chlorthiokohlensäureester und Thiokohlensäureester.

Phenolnatrium und Thiophosgen bilden Thiokohlensäurephenylester.

Natriumacetessigester, Kupferacetessigester, Natriummalonsäureester, Natriumäthylat und Desoxybenzoïn, Natriumbenzoylessigester setzen sich mit Thiophosgen zu den entsprechenden Thiocarbonylverbindungen um.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.