

**469. B. Rathke: Ueber Chlorthioameisensäuremethyläther,
das polymere Thiocarbonylchlorid.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 1. August.)

Bekanntlich wird das Thiocarbonylchlorid durch die Einwirkung des Sonnenlichts allmählich polymerisirt und in einen festen farblosen Körper verwandelt. Als ich denselben vor 15 Jahren beschrieb¹⁾, musste ich mich mit einigen dürftigen Angaben begnügen, weil mir nur sehr wenig davon zu Gebote stand. Inzwischen haben Hr. Kern und später unabhängig von ihm Hr. Klason in dem Zinnchlorür ein geeignetes Mittel gefunden, um die Umwandlung des Perchlormethylmercaptans, CSCl_4 , in Thiocarbonylchlorid, CSCl_2 , zu bewirken, das seitdem mühelos in grossen Mengen dargestellt werden kann. Der Güte des Hrn. Dr. Kern in Basel, dem ich dafür zu grossem Danke verpflichtet bin, verdanke ich ein reichliches Quantum desselben, das bereits zu einem grossen Theil in das Polymere übergegangen war. Ich habe gern diese Gelegenheit benutzt, die Natur und Constitution des letzteren festzustellen.

Ich bemerke zunächst, dass ich früher mehrmals vergeblich versucht habe, möglichst reines und trocknes Thiocarbonylchlorid, in Glasröhren eingeschlossen, durch Aussetzen an das Licht in den festen Körper überzuführen. Es will mir scheinen, dass dazu die Anwesenheit einer gewissen Menge von Chlorwasserstoff erforderlich ist, wie sie bei Aufbewahrung in unvollkommen verschlossenen Gefässen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sich bildet. Die gleiche Erscheinung ist in ähnlichen Fällen beobachtet worden; man weiss z. B. jetzt, dass die Polymerisirung des Cyanbromids durch ein wenig Bromwasserstoff sehr begünstigt wird.

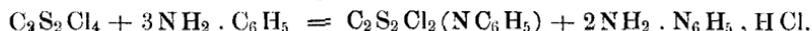
Bezüglich der physikalischen Eigenschaften habe ich meiner früheren Mittheilung kaum etwas hinzuzufügen. Zurücknehmen muss ich die Angabe, dass die Verbindung nur schwachen Geruch besitze. Hat man eine einigermaassen erhebliche Menge vor sich, so erscheint der Geruch stark und beissend, wenn auch viel weniger heftig, als der des flüssigen Thiocarbonylchlorids. Der Schmelzpunkt, den ich früher zu $112\frac{1}{2}^{\circ}$ angegeben habe, scheint für ganz reine Substanz etwas höher, bei 116° zu liegen. (S. unten.)

Für die folgenden Versuche wurde die Substanz nach Abgiessen des unveränderten Thiocarbonylchlorids mit Chloroform gewaschen, was ohne gar zu grossen Verlust geschehen kann, und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst. Sie ist darin sehr leicht löslich und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 167, 205.

hinterbleibt nach seiner Verdunstung in farblosen Krystallen und Krusten. Gegen Feuchtigkeit ist sie nicht ganz unempfindlich.

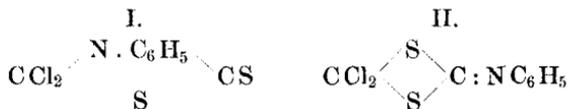
Es kam vor Allem darauf an, die Grösse des Moleküls zu ermitteln. Ein Versuch, die Dampfdichte zu bestimmen (a. a. O.), war an dem Missstande gescheitert, dass die Substanz bei der hierzu erforderlichen Temperatur bereits zerfällt. Man ist daher auf das Studium chemischer Umsetzungen angewiesen. Ich versuchte zunächst die Einwirkung des Anilins, welche sogleich in erwünschter Weise zum Ziele führte und keinen Zweifel darüber lässt, dass der Verbindung die verdoppelte Formel des Thiocarbonylchlorids zukommt. Sie vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Der Chlorschwefelkohlenstoff wurde in kochendem Benzol gelöst, das Anilin in berechneter Menge durch einen Tropftrichter zugegeben, und zur Vollendung der Reaction eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Wasser zugesetzt, um das ausgeschiedene chlorwasserstoffsaurer Anilin in Lösung zu bringen, die abgehobene Benzollösung der freiwilligen Verdunstung überlassen und die neue Verbindung (unter mechanischer Beseitigung der unreineren braun gefärbten Parthien) aus Aether krystallisirt, in welchem sie sehr leicht löslich ist, das Tageslicht muss dabei möglichst ausgeschlossen werden, da es Bräunung hervorruft. — Die Substanz bildet farblose glänzende rhombische Blättchen vom Schmelzpunkt 69.5° . Von den üblichen organischen Lösungsmitteln wird sie sehr leicht aufgenommen, durch Alkohol indess allmählich zersetzt.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{NS}_2\text{Cl}_2$	Gefunden	
C	38.39	—	— pCt.
H	2.00	—	— »
N	5.62	5.73	— »
S	25.64	25.52	25.68 »
Cl	23.35	28.27	— »

Für einen Körper von solcher Zusammensetzung kommen folgende zwei Constitutionsformeln in Frage:



zwischen denen des Weiteren eine Entscheidung zu suchen war.

Die Verbindung wird (was mit beiden Formeln gleich gut vereinbar ist) leicht in Phenylsenföl und Thiocarbonylchlorid oder dessen Umwandlungsproducte gespalten. So bei der Destillation; es geht eine Flüssigkeit über, welche durch Fractioniren leicht in jene beiden Substanzen geschieden wird. Das Thiocarbonylchlorid wurde charakte-

risirt durch seine rothe Farbe und seinen Geruch, die Reactionen mit Anilin ($\text{CSCl}_2 + 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 = \text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{HCl}$) und mit Ammoniak (Bildung von Rhodan ammonium); das Senföl durch den Geruch und die durch wässriges Ammoniak erfolgende Ueberführung in Monophenylthioharnstoff. — Einstündiges Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 100° bewirkte eine glatte Spaltung in Senföl und die Zersetzungsproducte des Thiocarbonylchlorids, nämlich Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. Bei Destillation mit Wasserdampf tritt auch Thiocarbonylchlorid selbst auf.

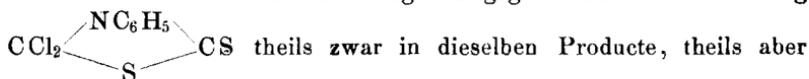
Durch Digestion mit wässriger Kalilauge im Wasserbad wird die Verbindung nur langsam angegriffen, durch alkoholische Kalilauge dagegen schnell zerstört. Das einzig fassbare Product war Phenylxanthogenamid in verhältnissmässig geringer Menge — entstanden durch Vereinigung des Senföls mit Alkohol.

Auch durch Alkohol erfolgt schon bei kurzem Aufkochen eine Spaltung im gleichen Sinne, in Senföl und Thiocarbonylchlorid, welches letztere in $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und andere stinkende schwefelhaltige Oele übergeführt wird. Die Reaction wurde nicht eingehend untersucht.

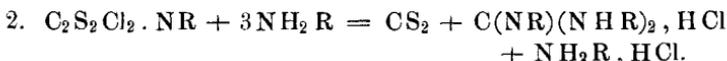
Weiteren Aufschluss brachte der folgende Versuch. 1 Molekül des festen Chlorschwefelkohlenstoffs wurde, wie früher, mit 3 Molekülen Anilin in Benzollösung $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann nochmals die gleiche Menge Anilin und ein kleiner Ueberschuss zugegeben und wieder längere Zeit erhitzt. Als jetzt mit kaltem Wasser geschüttelt wurde (einem der Benzollösung etwa gleichen Volum), ging nicht mehr Alles in Lösung. Der Rückstand wurde durch ein Baumwollfilter von den beiden Flüssigkeitsschichten getrennt, abgepresst und dann mit kochendem Wasser und etwas Salzsäure extrahirt, wobei etwas Diphenylschwefelharnstoff zurückblieb. Der wässrige Auszug schied beim Erkalten das schwerlösliche Chlorwasserstoffsalz des Triphenylguanidins ab. (Schmelzpunkt der Base 144° ; Platingehalt des unlöslichen Platinsalzes 19.75, berechnet 19.82).

Die durch das Filter gegangene Benzollösung wurde von der wässrigen Flüssigkeit (welche viel salzsaures Anilin enthält) getrennt und das Benzol im Wasserbad abdestillirt. Es hinterbleibt in der Retorte eine beträchtliche Flüssigkeitsmenge, welche aus Phenylsenföl besteht; wird dieses mittelst Wasserdampf übergetrieben, so lässt es nur noch etwas Diphenylschwefelharnstoff zurück. Es sind also entstanden: Phenylsenföl, Diphenylschwefelharnstoff, salzsaures Anilin und salzsaures Triphenylguanidin. Die Bildung des letzten Salzes aus einer Verbindung von der Constitution II ist sehr wenig wahrscheinlich. Eine solche könnte wohl nur zerfallen in Phenylsenföl und Thiocarbonylchlorid, welches letztere mit Anilin bekanntlich wieder Senföl

und weiter Schwefelharnstoff erzeugt. Dagegen kann eine Verbindung



theils zwar in dieselben Producte, theils aber auch in Schwefelkohlenstoff und den Rest $\text{C Cl}_2\text{N C}_6\text{H}_5$ gespalten werden, welcher dann mit Anilin in folgender Weise reagirt: $\text{C Cl}_2\text{N C}_6\text{H}_5 + 3 \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}(\text{N C}_6\text{H}_5)(\text{N H C}_6\text{H}_5)_2, \text{H Cl} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{H Cl}$. Der Schwefelkohlenstoff war durch das Kühlrohr entwichen, da nur Luftkühlung angewendet wurde. Die Reaction hatte sich nach folgenden beiden Gleichungen vollzogen: ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).



Ist in dieser Weise festgestellt, dass das primäre Einwirkungsproduct des Anilins die Constitution I besitzt, so ergibt sich die Natur des Chlorschwefelkohlenstoffs selbst, indem in dieser Formel das Radical NR rückwärts durch 2 Atome Chlor ersetzt wird. So kommt man zu der Formel $\text{Cl}-\text{CS}-\text{S}-\text{CCl}_3$, d. i. Ameisensäuremethyläther, in welchem der Wasserstoff durch Chlor, der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung, der Perchlorameisensäuremethyläther, ist kürzlich von Hentschel durch Chlorirung des Ameisensäuremethyläthers dargestellt und näher studirt worden²⁾. Soweit dadurch eine Vergleichung beider Körper ermöglicht wird, ergibt sich grosse Aehnlichkeit des Verhaltens und damit eine sehr erwünschte Bestätigung für die von mir angenommene Constitution der Schwefelverbindung. Hentschel zeigt, dass sein gechlorter Aether (der im Anilindampf noch annähernd die richtige Dampfdichte besitzt) bei 305° in zwei Moleküle Phosgen zerfällt; noch leichter, nämlich schon im Dampf des siedenden Amylalkohols, beginnt die Spaltung meiner Verbindung in zwei Moleküle Thiophosgen³⁾. Hentschel hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass Perchlorameisensäuremethyläther durch Aluminiumchlorid unter heftiger Reaction in Kohlensäure und Chlorkohlenstoff, CCl_4 , zerfällt. Die Schwefelverbindung, welche überhaupt allen Agentien gegenüber indifferenter sich verhält, kann zwar in gepulvertem Zustand mit

1) Da das Senföl sich allen Anilins, welches es noch in freiem Zustande findet, sofort bemächtigt, um damit Diphenylschwefelharnstoff zu bilden, so tritt stets auch dieser auf. Ein Theil der ursprünglichen Verbindung findet dann kein Anilin mehr vor (falls nicht ein Ueberschuss angewandt wurde) und bleibt unverändert in der Benzollösung.

2) Journ. für prakt. Chem. XXXVI, 100, 305.

3) Ann. Chem. Pharm. 167, 206.

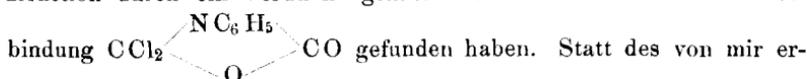
Aluminiumchlorid zusammengeschüttelt werden, ohne dass zunächst eine Einwirkung stattfindet; durch mehrstündiges Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° wird sie aber dann in eine farblose (also kein Thiocarbonylchlorid enthaltende) Flüssigkeit verwandelt, ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff. Dieselbe wurde vom Aluminiumchlorid abgossen und mit alkoholischem Kali vermischt, welches den ersteren in xanthogensaures Salz verwandelt und den Chlorkohlenstoff rein zurücklässt (Siedepunkt 77°).

[Auch das Thiocarbonylchlorid selbst erfährt durch gewisse Contactsubstanzen die gleiche Umwandlung:



so durch Benzamid¹⁾, durch Salmiak²⁾ und, wie ich jetzt gefunden habe, auch durch Aluminiumchlorid. Den Schlüssel für diese sehr merkwürdige Umlagerung scheint mir die obige Beobachtung zu geben, welche leichter verständlich ist. Dass in der Verbindung $\text{Cl}-\text{CS}-\text{S}-\text{CCl}_3$ unter Umständen ein Atom Chlor seinen Platz wechselt und dann Zerfall in CS_2 und CCl_4 eintritt, ist nicht besonders auffallend. Man braucht jetzt nur anzunehmen, dass das Thiocarbonylchlorid wie durch das Licht, so zu einem geringen Theil auch durch Wärme polymerisirt wird, dass dieser Theil dann obige Verwandlung erfährt, damit aus der Lösung verschwindet und dass dadurch die Möglichkeit zum Fortschreiten des Processes gegeben ist, bis schliesslich nichts mehr von der Ursubstanz übrig bleibt.]

Die Einwirkung von Anilin auf Perchlorameisenester hat Hentschel ebenfalls untersucht (a. a. O. S. 310), doch wendete er stets einen Ueberschuss von Anilin an; andernfalls und unter Milderung der Reaction durch ein Verdünnungsmittel würde er vielleicht eine Verbindung



gehaltenen Senföls wäre Phenylcyanat zu erwarten gewesen; durch das überschüssige Anilin ging dieses natürlich in Carbanilid über. Ob auf salzsaures Triphenylguanidin gesucht wurde, ist nicht ersichtlich, doch kann dieses Salz trotz seiner Schwerlöslichkeit leicht übersehen worden sein, weil das Carbanilid mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde. Es wäre sehr dankenswerth, wenn Hr. Hentschel diesen Versuch wiederholen wollte.

Mit der Verbindung $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ habe ich weiter noch folgende Versuche angestellt.

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak im Wasserbade digerirt, löst sie sich allmählich auf unter Hinterlassung eines geringen schwärz-

¹⁾ Rathke und Schäfer, Ann. Chem. Pharm. 169, 109.

²⁾ Bergreen, diese Berichte XXI, 339.

lichen Rückstandes. Die Producte sind dieselben wie beim Thiocarbonylchlorid, nämlich Rhodanammonium und Chlorammonium. — Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure findet ebenfalls langsame Auflösung statt, die aber hier wie im vorigen Falle durch reichliche Sublimation der Substanz an die Gefässwandungen erschwert wird. Nach dem Geruch zu urtheilen, entsteht etwas Trichlormethylsulfonchlorid, $\text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$.

Mit Alkohol übergossen, verwandelt sich der Körper allmählich in ein Oel. Am Rückflusskühler mit Alkohol erwärmt löst er sich schnell auf unter lebhafter Reaction, es entweichen Ströme eines brennbaren Gases, welches neben Kohlenoxysulfid auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthält. Auf Zusatz von Wasser fällt eine verhältnissmässig geringe Menge eines gelben stinkenden Oels aus, das Chlor und Schwefel enthält. Im Wasser fand sich nur Chlorwasserstoff. — Als $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ in alkoholischer Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst wurde, konnte nur Chlorkalium, Schwefelkalium und kohlenensaures Kali, aber kein xanthogensaures Salz nachgewiesen werden.

Zu einer Lösung in Aether wurde überschüssiges alkoholisches Ammoniak, dann sogleich Wasser hinzugegeben und die ätherische Schicht abgehoben. Dieselbe hinterliess beim Verdunsten ungewöhnlich gut ausgebildete Krystalle der ursprünglichen Verbindung, die aber ein porcellanartiges Aussehen und einen etwas höheren Schmelzpunkt 116° (statt $112\frac{1}{2}$) zeigten. Dieser scheint also der vollkommen gereinigten Substanz zuzukommen. — Bei länger dauernder Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks entstehen reichlich schwarzbraune Massen neben Rhodan- und Chlorammonium.

Ich benutze die Gelegenheit, um einige Bemerkungen anzuschliessen, zu welchen mich die Abhandlung des Hrn. Klason »über die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff¹⁾« veranlasst. — Das Thiophosgen hatte ich durch Eintragen von Silberstaub in Perchlormercaptan und Abdestilliren über freiem Feuer dargestellt. Klason findet, dass dabei eigentlich nur das von ihm isolirte Perchlormethylbisulfid entstehe, das nachher bei der Destillation zersetzt wird und unter Anderem Thiophosgen liefert; demgemäss sei auch die Ausbeute an letzterem gering. Das Alles trifft aber nur zu, wenn man eine so geringe Menge Silber einträgt, wie er gethan hat. Anderenfalls entsteht zunächst wohl auch nur das Disulfid $\text{CCl}_3 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CCl}_3$, denn aus dem Wasserbade lässt sich fast nichts abdestilliren (vergl. Ann. Chem. Pharm. 167, 204, wo ich darauf bereits hingewiesen); aber bei

¹⁾ Diese Berichte XX, 2376.

stärkerem Erhitzen giebt dieses Zwischenproduct an das noch reichlich vorhandene Silber Chlor ab, um in CSCl_2 überzugehen. Die Ausbeute ist denn auch keineswegs so gar schlecht; freilich ist das neue Verfahren, die Chorentziehung durch Zinnchlorürlösung, unvergleichlich empfehlenswerther.

Dass bei Einleiten von trockenem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff das Thiocarbonylchlorid in kaum nennenswerther Menge auftritt, erklärt Klason ganz mit Recht durch die grosse Neigung desselben, sich höher zu chloriren. Indess war mir aufgefallen, dass bei Einwirkung von feuchtem Chlor, d. h. von Braunstein und Salzsäure, diese Verbindung in sehr viel reichlicherer Menge erhalten bleibt, und ferner, dass schwerflüchtige Chlorschwefelkohlenstoffe hierbei kaum auftreten. Beide Erscheinungen stehen in ursächlichem Zusammenhange und haben ihren Grund darin, dass der Chlorschwefel sogleich bei seiner Bildung durch das Wasser zerstört wird. Es lehrt das eine schon vor vielen Jahren von mir gemachte Beobachtung. Mischt man nämlich Thiocarbonylchlorid mit Chlorschwefel und lässt längere Zeit stehen, so verschwindet ersteres, und nach Behandeln mit Wasser und Aufnehmen mit Schwefelkohlenstoff bleibt als Verdunstungsrückstand des letzteren ein dickes Oel von schwachem Geruch, in welchem Krystalle von $\text{C}_2\text{S}_3\text{Cl}_6$ vertheilt sind, dieselben Producte also, welche aus Schwefelkohlenstoff und trockenem Chlor nach Abtreiben der flüchtigeren Producte gewonnen werden. Jene Krystalle sind entstanden nach der Gleichung: $2\text{CSCl}_2 + \text{SCl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{S}_3 \cdot \text{CCl}_3$. Ueber die begleitende Reaction, welcher das Oel seinen Ursprung verdankt, vermag ich keinen Aufschluss zu geben. Jedenfalls aber liegt hier die Quelle der schwerflüchtigen Bestandtheile, welche in meinem Rohproduct wohl doch schon enthalten waren und nicht, wie Hr. Klason vermuthet, erst bei der Destillation durch Einwirkung von Schwefel sich gebildet haben. Wenn sie von ihm nicht gefunden wurden, so liegt das einfach daran, dass er, wie aus einem Vergleich seiner mit meinen Angaben hervorgeht, viel länger Chlor eingeleitet und sie dadurch zerstört hat.

Auffallend ist die Angabe, dass die Verbindung $\text{CCl}_3 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{CCl}_3$ trotz ihres so viel höheren Moleculargewichts niedriger sieden soll (bei 135° »im Vacuum«) als $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl}$ (bei 140° ebenfalls im Vacuum). Bei den wenig charakteristischen Eigenschaften dieser Oele bleibt immerhin ein gewisser Zweifel übrig, ob wirklich chemische Individuen vorgelegen haben, die jenen Formeln entsprechen; umsomehr ist es zu bedauern, dass der Verfasser auch hier Analysen mitzutheilen unterlassen hat.