

Zum Vergleich seien die Messungen am *cis*- und *trans*-Decalin, die im selben Viscosimeter ausgeführt wurden, wiedergegeben<sup>11)</sup>:

<i>cis</i> -Dekalin .....	$\eta_{20}$	$\eta_{40}$	$\eta_{60}$	
Bezogen auf $H_2O = 1$ ...	3.20	3.23	3.27	$\pm 0.02$
in absol. Maß .....	0.0322	0.0212	0.0155	
<i>trans</i> -Dekalin .....	(Die Werte von zwei auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparaten stimmten genau überein.)			
Bezogen auf $H_2O = 1$ ...	2.04	2.18	2.28	$\pm 0.02$
in absol. Maß .....	0.0205	0.0143	0.0108	

Oxydation des Cyclodecans zu Sebacinsäure<sup>12)</sup>: 1 g Cyclodecan wurde mit 20 g konz. Salpetersäure ( $d = 1.20$ ) 8 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Krystalle besaßen nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 132<sup>0</sup> und gaben mit Sebacinsäure (aus  $\delta$ -Keto-sebacinsäure<sup>13)</sup>) keine Depression.

Die Verbrennungswärme des Cyclodecans wurde auf 2 Weisen bestimmt, indem einmal geschützt verbrannt wurde mit Cellophan und Vaseline als Hilfssubstanz, das andere Mal offen. Bei der geschützten Verbrennung wurde von Dr. Havekoß<sup>14)</sup> als Mittel von 4 Versuchen gefunden  $11243 \pm 5$  kcal pro g, d. s.  $1575.8 \pm 0.7$  kcal pro Mol bei konst. Volumen; bei der ungeschützten als Mittel von zwei Versuchen 11191 kcal pro g. Dieses Mittel stimmt nahe überein mit dem Mittelwert 11177 kcal pro g, d. s. 1566.5 kcal pro Mol, den Dr. Becker, der so freundlich war, die Bestimmungen im Laboratorium von Prof. Dr. W. A. Roth in Braunschweig auszuführen, aus 5 gut übereinstimmenden Einzelwerten bei ebenfalls offen durchgeführter Verbrennung fand. Da nach mehreren Versuchen von Dr. Havekoß in 30 Min. etwa 1 mg Cyclodecan aus dem Verbrennungs-Schälchen verdampft, dürfte der bei der geschützten Verbrennung gefundene Wert der richtige sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei an dieser Stelle für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit unser bester Dank ausgesprochen.

### 118. Alexander Schönberg und Adolf Stephenson: Über die Konstitution des photodimeren Thiophosgens (23. Mitteil. über organische Schwefelverbindungen<sup>1)</sup>).

[Aus d. Organ. Laborat. (Abteil. Franklinstr.) d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]  
(Eingegangen am 6. März 1933.)

I. B. Rathke<sup>1a), 2)</sup> hat seinerzeit festgestellt, daß bei Gegenwart von etwas Salzsäure sich Thiophosgen unter Einwirkung des Sonnenlichtes polymerisiert. Obwohl wegen der leichten Zersetzlichkeit des Polymerisationsproduktes bei den Molekulargewichts-Bestimmungen keine eindeutigen Ergebnisse erzielt wurden<sup>3)</sup>, hat B. Rathke, wie sich durch unsere Versuche ergeben hat, mit Recht eine Dimerisation angenommen, und zwar vermutete

<sup>11)</sup> vergl. Ruzicka, Helv. chim. Acta **14**, 1177—1178 [1931].

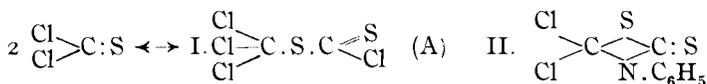
<sup>12)</sup> vergl. Willstätter, B. **40**, 969 [1907]. <sup>13)</sup> A. **441**, 31 [1925].

<sup>14)</sup> Einzelheiten der Bestimmungen wird Hr. Dr. Havekoß an anderer Stelle veröffentlicht. <sup>1)</sup> 22. Mitteil.: B. **66**, 250 [1933].

<sup>1a)</sup> A. **167**, 205 [1873]. <sup>2)</sup> B. **21**, 2539 [1888].

<sup>3)</sup> Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden als Dampfdichte-Bestimmungen in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols ausgeführt.

er, daß die Dimerisation des Thiophosgens zum Perchlor-dithioameisensäure-methylester (I) führt:



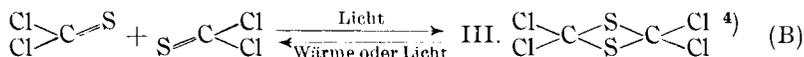
Auf Grund dieser Annahme teilte er dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf das dimere Thiophosgen die Formel II zu. Seit den genannten Veröffentlichungen von B. Rathke sind weitere Untersuchungs-Ergebnisse über die Natur des photodimeren Produktes nicht mehr erschienen, und die Formel (I) hat sich allgemein durchgesetzt. Im Gegensatz zu B. Rathke schlagen wir für das dimere Thiophosgen die Formel III<sup>4)</sup> vor, betrachten es also als 2.2.4.4-Tetrachlor-[1.3-dithia-cyclobutan<sup>4a)</sup>].

II. Sicherergestellt ist die Formel des dimeren Phosgens, des Perchlor-ameisensäure-methylesters,  $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{O}) \cdot \text{Cl}$ , der sich jedoch in Eigenschaften und Bildungsweise von dem dimeren Thiophosgen wesentlich unterscheidet, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Dimeres Phosgen,  $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ :  
Öl  
fast unzersetzt bei 128° destillierbar<sup>5)</sup>.  
läßt sich durch Einwirkung des Lichtes  
auf Phosgen nicht erhalten<sup>5a)</sup>;  
reagiert — soweit bisher bekannt —  
mit Anilin nicht unter Bildung von  
 $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Dimeres Thiophosgen,  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_4$ :  
Krystall. Körper  
zersetzt sich schnell bei 128°, entsteht  
ausschließlich durch Einwirkung des  
Lichtes auf Thiophosgen;  
reagiert mit Anilin unter Bildung von  
 $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

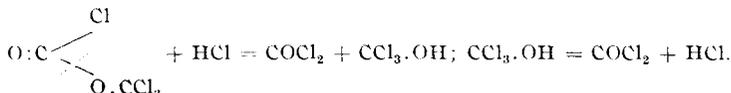
Diese Unterschiede werden verständlich, wenn man die Polymerisation und Depolymerisation des Thiophosgens bzw. des dimeren Thiophosgens unter Einwirkung des Lichtes<sup>6)</sup> oder der Wärme durch folgendes Schema wiedergibt:



<sup>4)</sup> Diese Formel hat schon B. Rathke in Erwägung gezogen, jedoch ausdrücklich abgelehnt.

<sup>4a)</sup>  $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{CH}_2$  wird als 1.3-Dithia-cyclobutan bezeichnet. — Zu dieser Nomenklatur vergl. Lit.-Reg. d. Organ. Chem., Bd. V [1926], S. (IX)—(XV).

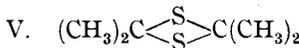
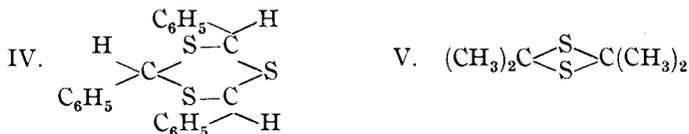
<sup>5)</sup> Die Zersetzung des Diphosgens in Phosgen bei höheren Temperaturen wird nach W. Nekrassow u. N. Melnikow, Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 81 [1930], auf Spuren anwesenden Chlorwasserstoffs zurückgeführt, der bei der hohen Temperatur eine Abspaltung der Estergruppe bewirkt und sich dabei regeneriert:



<sup>5a)</sup>  $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$  entsteht bei der erschöpfenden Chlorierung von Ameisensäure-methylester.

<sup>6)</sup> Wir fanden, daß Thiophosgen unter Einwirkung des Lichtes sich nicht nur dimerisiert, sondern daß sich auch das dimere Thiophosgen depolymerisiert. Es stellt sich ein Gleichgewichts-Zustand ein.

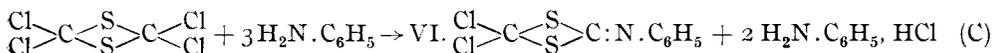
Diese Annahme kann sich auf Analogien stützen: Thio-aldehyde und Thio-ketone polymerisieren sich so, daß in dem Polymerisationsprodukt keine  $>C:S$ -Gruppe mehr vorhanden ist. Es wird beispielsweise auf die Formeln des trimeren Thio-benzaldehyds (IV) und des dimeren Thio-acetons (V) verwiesen.



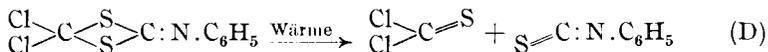
III. Nimmt man an, daß die Photo-polymerisation des Thiophosgens nach Schema (B) verläuft, so wird die Annahme des „Herumspringens“ eines Cl-Atoms bei Bildung und Zerfall des Thiophosgens bzw. des dimeren Thiophosgens vermieden, wie es Schema (A) erfordert. Ein solches Phänomen wäre analogielos.

Weiterhin steht die Farblosigkeit des dimeren Thiophosgens im Einklang mit der Formel III. Es sei erwähnt, daß die oben angeführten Verbindungen IV und V ebenfalls farblos sind. Von einer Verbindung der Formel I hingegen wäre Farbigkeit im Sichtbaren zu erwarten.

Das chemische Verhalten des dimeren Thiophosgens steht ebenfalls mit der von uns vorgeschlagenen Formel III im besten Einklang. — Die Einwirkung von Anilin (im molekularen Verhältnis 1:3) verläuft nach unserer Annahme wie folgt:



Das kristallisierte Reaktionsprodukt VI zerfällt, wie schon B. Rathke gefunden hat, in der Wärme unter Bildung von Thiophosgen und Phenylsenfö. Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an:



Läßt man auf VI in der Hitze Anilin einwirken, so erhält man nach B. Rathke Phenylsenfö, Diphenyl-thioharnstoff, Triphenyl-guanidin und Salzsäure. Die Bildung dieser Verbindungen ist leicht zu erklären, wenn man annimmt, daß VI beim Erwärmen mit Anilin zuerst unter Bildung von Phenylsenfö zerfällt (vergl. D), dieses sich dann mit Anilin, wie bekannt<sup>7)</sup>, zu Diphenyl-thioharnstoff und letzterer endlich sich mit weiteren Mengen Anilin zu Triphenyl-guanidin umsetzt<sup>8)</sup>.

Nach unseren Versuchen entsteht aus dem dimeren Thiophosgen und wäßriger Essigsäure eine bisher unbekannt Verbindung  $\text{C}_2\text{S}_2\text{Cl}_2\text{O}$  (VII).

Wir geben dem Reaktionsprodukt die Formel des 4.4-Dichlor-[1.3-dithia-cyclobutanons-(2)] (VII):



<sup>7)</sup> Hofmann, Compt. rend. Acad. Sciences **47**, 424; Ann. Chim. Phys. [3] **54**, 203; Jahresber. Chem. **1858**, 349.

<sup>8)</sup> Hofmann, B. **2**, 457 [1869].

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von dimeren Thiophosgen (2.2.4.4-Tetrachlor-[1.3-dithia-cyclobutan]) (III).

In einem Reagensglas aus Quarz mit innen liegender Wasser-Kühlung wurden 15 ccm techn. Thiophosgen von einer Hanauer Analysen-Quarzlampe 20 Stdn.<sup>9)</sup> bestrahlt. Es schieden sich aus der roten Flüssigkeit große, farblose, harte Krystalle ab, die isoliert und unter Licht-Abschluß aus heißem Ligroin mehrmals umkrystallisiert wurden; ihre weitere Reinigung geschah durch Sublimation in einem Riiber-Apparat bei 14 mm Hg und einer Badtemperatur von 85°. Schmp. 119<sup>10)</sup>; leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Dioxan, mäßig in Äther, Eisessig. Ausbeute 5 g. Die Krystalle färbten sich schon bei kurzer Belichtung braun. Wurde die geschmolzene Substanz auf 130° gebracht, so trat ebenfalls Zersetzung unter Rotbraunfärbung ein (Geruch nach Thiophosgen).

4.506 mg Subst.: 1.810 mg CO<sub>2</sub>. — 11.888 mg Subst.: 24.270 mg BaSO<sub>4</sub>. — 12.069 mg Subst.: 29.985 mg AgCl. — 0.7622 g Subst. in 18.856 g Benzol:  $\Delta = 0.916^0$ .

[CSCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Ber. C 10.44, S 27.89, Cl 61.67, M.-G. 230.

Gef. „ 10.95, „ 28.02, „ 61.46, „ 225.

Photo-depolymerisation des dimeren Thiophosgens (III).

Es wurde 1 g dimeres Produkt in 15 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) gelöst bzw. suspendiert und in einem Quarzglas bei innen liegender Wasser-Kühlung den Strahlen einer Hanauer Analysen-Quarzlampe ausgesetzt. Schon nach 20 Min.<sup>9)</sup> zeigte sich deutlich Gelbfärbung der ursprünglich farblosen Lösung, nach 5 Stdn.<sup>9)</sup> war die Lösung rot-orange (Bildung von Thiophosgen). Es wurde nach Beendigung des Versuches nur 0.75 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Zum Nachweis, daß die Depolymerisation des dimeren Thiophosgens als ein Photoeffekt und nicht als ein thermischer Effekt anzusehen ist, wurde bei einem Parallelversuch die Lösung am Rückflußkühler unter Licht-Abschluß gekocht; sie blieb völlig farblos, und es konnte die volle Einwaage zurückgewonnen werden.

4.4-Dichlor-[1.3-dithia-cyclobutanon-(2)-anil] (VI).

Die bereits von B. Rathke beschriebene Umsetzung von dimeren Thiophosgen (III) mit Anilin wurde mit 4 g dimerem Thiophosgen und 4.9 g frisch destilliertem Anilin gemäß seinen Angaben wiederholt. Es wurden farblose Krystalle erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus warmem Alkohol einen Schmp. von 70° zeigten.

4.832 mg Subst.: 6.880 mg CO<sub>2</sub>, 0.870 mg H<sub>2</sub>O. — 16.482 mg Subst.: 30.580 mg BaSO<sub>4</sub>. — 3.131 mg Subst.: 0.164 ccm N (26°, 750 mm). — 0.2460 g Subst. in 18.899 g Benzol:  $\Delta = 0.278^0$ .

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N. Ber. C 38.38, H 2.02, S 25.64, N 5.60, M.-G. 250.1.

Gef. „ 38.83, „ 2.01, „ 25.47, „ 5.90, „ 238.8.

Partielle Hydrolyse des dimeren Thiophosgens (III):

Synthese von 4.4-Dichlor-[1.3-dithia-cyclobutanon-(2)] (VII).

2 g dimeres Thiophosgen wurden fein gepulvert in einen Kolben gegeben, welcher sich in einem Wasserbade von 58° befand. Man gab hierzu 100 ccm

<sup>9)</sup> Da diese Zahl von der Bestrahlungs-Intensität abhängig ist, kann ihr nur relativer Wert beigelegt werden. <sup>10)</sup> B. Rathke gibt einen Schmp. von nur 116° an.

einer Lösung (entstanden durch Zugabe von 25 ccm Wasser zu 75 ccm Eisessig) und erwärmte das Ganze im Wasserbade von 58°. Nach einiger Zeit überzeugte man sich, ob eine Probe der Lösung in der Kälte nach Zugabe von Wasser nur farblose Nadeln abschied. War dies nicht der Fall, so mußte man weiter erwärmen; die ganze Dauer der Hydrolyse soll jedoch 45 Min. nicht überschreiten, da sonst durch zuweitgehende Hydrolyse die Ausbeute an VII vermindert wird.

Wenn die Probe, wie oben beschrieben, in der Kälte nach Zugabe von Wasser nur farblose Nadeln lieferte, ließ man die gesamte Lösung erkalten, filtrierte, wenn nötig, und versetzte mit viel Wasser; nach etwa 30 Min. wurde die feste Phase (farblose Nadeln) abfiltriert. Die Reinigung der Substanz geschah durch Sublimation in einem Riiber-Apparat bei 14 mm Hg und bei einer Badtemperatur von 85°. Die so erhaltenen Nadeln des 4.4-Dichlor-[1.3-dithia-cyclobutanons-(2)] sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Eisessig, und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. Die Verbindung zeichnet sich durch große Krystallisations-Fähigkeit aus.

5.017 mg Sbst.: 2.485 mg CO<sub>2</sub>. — 8.581 mg Sbst.: 14.239 mg AgCl. — 10.590 mg Sbst.: 28.523 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.2068 g Sbst. in 23.274 g Benzol: Δ = 0.269<sup>0</sup>.

C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber. C 13.71, Cl 40.52, S 36.63, M.-G. 175.0.

Gef. „ 13.52, „ 41.04, „ 36.96, „ 168.5.

### 119. H. Remy und G. Laves: Über Chlorokomplexsalze des einwertigen Kupfers.

[Aus d. Chem. Staats-Institut, Hamburg, Universität.]  
(Eingegangen am 9. März 1933.)

Während beim zweiwertigen Kupfer die vorzugsweise Bildung von Chlorokomplexsalzen mit der Koordinationszahl vier nach der Theorie<sup>1)</sup> zu erwarten ist und tatsächlich auch erfolgt, wie in der vorausgehenden Arbeit<sup>2)</sup> gezeigt wurde, ist beim einwertigen Kupfer die vorzugsweise Bildung von Chlorokomplexen mit den Koordinationszahlen zwei und drei, ganz besonders von solchen mit der Koordinationszahl zwei, zu erwarten. Auch diese auf Grund der von Remy und Pellens entwickelten Vorstellungen mögliche Voraussage haben wir durch eine systematische Untersuchung über die Existenz-Bereiche von Doppelsalzen des Kupfer(I)-chlorids mit organisch substituierten Ammoniumchloriden geprüft. Zur Ergänzung wurde wieder eine Statistik der bisher in der Literatur beschriebenen Doppelchloride des einwertigen Kupfers herangezogen.

Wie die Tabelle 1 zeigt, entspricht, ebenso wie in allen früher von uns untersuchten Fällen, dem Maximum der Bildungs-Energie, das sich aus der Theorie ergibt, das Maximum der Häufigkeit des Vorkommens der betreffenden Komplexe in Form von Verbindungen.

<sup>1)</sup> H. Remy u. L. Pellens, B. **61**, 862 [1928].

<sup>2)</sup> B. **66**, 401 [1933].