

MAX SCHMIDT, FRANZ GRAF und PETER KOCHENDÖRFER

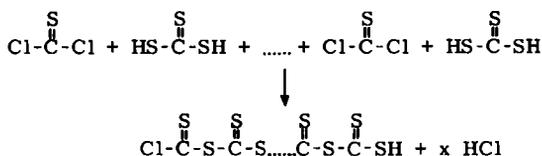
Notiz zur Darstellung von „polymerem Schwefelkohlenstoff“

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

(Eingegangen am 8. September 1964)

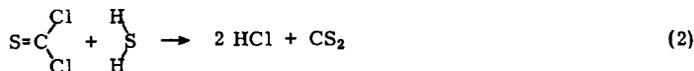
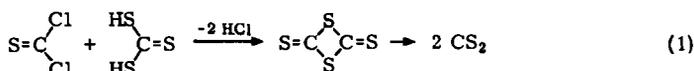
1941 hat P. W. BRIDGMAN¹⁾ aus Schwefelkohlenstoff bei 175° und 45 000 at ein festes, schwarzes Produkt erhalten. Nach neuen Untersuchungen von E. G. BUTCHER²⁾ ist dieses Material unlöslich in allen Lösungsmitteln und kann nicht in monomeren Schwefelkohlenstoff zurückverwandelt werden. Die Frage, ob es sich dabei tatsächlich um polymeren Schwefelkohlenstoff handelt, ist noch offen.

Wir haben versucht, eine solche Verbindung auf chemischem Weg zu synthetisieren. Dabei bieten sich theoretisch zwei Wege an, nämlich die Umsetzung von Thiophosgen mit Trithiohohlensäure oder mit Schwefelwasserstoff:



Im ersten Fall würden die $-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-$ -Gruppen des Polymeren abwechselnd von Thiophosgen und Thiokohlensäure stammen, im zweiten Fall dagegen ausschließlich von Thiophosgen.

Setzt man die jeweiligen Partner unter Kühlung in Chloroform miteinander um, dann entwickelt sich tatsächlich die erwartete Menge an Chlorwasserstoff, d. h., eine Kondensationsreaktion läuft ab. Ein polymeres Produkt wird dabei aber nicht isoliert. Vielmehr entsteht quantitativ monomerer Schwefelkohlenstoff, im ersten Fall wohl über einen instabilen Vierring nach (1), mit H_2S dagegen (allerdings nur sehr langsam!) direkt nach (2).



Setzt man dagegen anstelle der freien Säuren wäßrige Lösungen der Natriumsalze Na_2CS_3 bzw. Na_2S mit CSCl_2 in Chloroform um, dann erhält man in der Tat, wenn auch bis jetzt nur in ca. 10–20-proz. Ausbeute, nahezu identische Produkte der Zusammensetzung „ $(\text{CS}_2)_x$ “.

1) Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1941, 399.

2) Nature [London] 199, 756 [1963].

Die gebildete Natriumchloridmenge zeigt, daß die Kondensation quantitativ abläuft. In der organischen Phase finden sich 80–90% monomerer Schwefelkohlenstoff. Das restliche, polymere Produkt fällt als gelbes Pulver aus. Es ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln, wäßrigen Säuren und kaltem Wasser. In Laugen löst es sich unter Thiocarbonatbildung langsam auf. Unabhängig von der Darstellung wird die Zusammensetzung $\sim C_{10}Cl_2S_{19}$ gefunden. Die angestrebte Kondensation in Lösung schreitet also so lange fort, bis eine durchschnittliche Kettenlänge von etwa 20 Atomen erreicht wird. Das dann unlösliche Produkt fällt aus und wird so an weiteren Reaktionen verhindert. Ihm kommt die Konstitution

$Cl-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-[S]_{8-9}-\overset{\overset{S}{\parallel}}{C}-Cl$ zu (dabei ist die Kettenlänge wahrscheinlich ein Durchschnittswert; SH-Gruppen sind nicht nachweisbar).

Der „polymere Schwefelkohlenstoff“ ist an der Luft beständig bis ca. 165°. Bei höheren Temperaturen zérfällt er im wesentlichen unter Bildung von CS_2 und kleinen Mengen $CSCl_2$. Dabei entstehen allerdings auch immer dunkel gefärbte, nicht flüchtige Rückstände (nach l. c.²⁾ zérfällt das „feste, schwarze CS_2 “ bei 175° ausschließlich in Schwefel und Kohlenstoff).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von „ $(CS_2)_x$ “ aus Thiocarbonat und Thiophosgen: Zu einer Lösung von 5.7 g (50 mMol) $CSCl_2$ in 100 ccm $CHCl_3$ wird unter Eiskühlung und intensivem Rühren langsam eine wäßr. Lösung von 50 mMol Na_2CS_3 getropft. Dabei fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach Abfiltrieren mit Chloroform und einer Aceton/Wasser-Mischung ausgewaschen wird. Aus der Waschflüssigkeit können 5.8 g NaCl isoliert werden. Der getrocknete, gelbe Niederschlag (1.0 g) ist unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser.

$C_{10}Cl_2S_{19}$ (810.1) Ber. C 15.01 Cl 8.86 S 76.13 Gef. C 14.8 Cl 8.8 S 76.4

Darstellung von „ $(CS_2)_x$ “ aus Sulfid und Thiophosgen: Wie oben werden zu einer wäßr. Lösung von 24 g krist. Natriumsulfid (100 mMol) 11.4 g (100 mMol) $CSCl_2$ getropft. Der dabei ausfallende gelbe Niederschlag wird nach Abfiltrieren mit Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet (1.3 g).

Gef. C 15.1 Cl 9.8 S 75.3

Pyrolyse von „ $(CS_2)_x$ “: 0.7 g Substanz wurden erwärmt, wobei ab ca. 165° Zersetzung eintrat. Nach einer Stde. (bei 240°) konnten 0.45 g CS_2 isoliert werden. Am Geruch waren geringe Mengen an $CSCl_2$ feststellbar. Der Rückstand war schwarz.