

Untersuchungen über die durch Jod katalysierte Schwefelkohlenstoff-Chlorierung

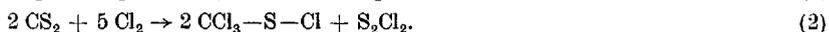
Von FRIEDRICH WOLF, HANS-JÜRGEN DIETZ, DIETER NUSCH¹⁾
und HANS-JOACHIM HAASE

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von >5% Jod oder durch Umsetzung mit Jodchloriden entsteht neben Trichlormethansulfenylchlorid, Schwefelchloriden, Tetrachlorkohlenstoff und Hexachlordimethyltrisulfid Trichlormethanthiosulfenylchlorid (TMTS), $\text{CCl}_3\text{—S—S—Cl}$. TMTS, aus dem sich unter Einwirkung von Chlor Trichlormethansulfenylchlorid und Tetrachlorkohlenstoff bilden, erhält man ebenfalls durch Addition von Schwefeldichlorid an Thiophosgen sowie durch chlorierende Spaltung aus Hexachlordimethyltrisulfid. Es setzt sich mit Kaliumjodid zum kristallinen Hexachlordimethyltetrasulfid um und lagert sich an Thiophosgen zum Hexachlordimethyltrisulfid an. An Hand eines Reaktionsschemas wird der Reaktionsablauf bei der Chlorierung des Schwefelkohlenstoffs diskutiert.

Während reiner Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur nicht merklich mit trockenem Chlor reagiert, wird er bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart von Metallkatalysatoren, z. B. Eisen oder Antimon, zu Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchloriden chloriert. Bereits 1870 gelang es B. RATHKE²⁾, eine Zwischenstufe dieser Umsetzung, das Trichlormethansulfenylchlorid (TMS), $\text{CCl}_3\text{—S—Cl}$, herzustellen. Man erhält diese für die Synthese von Schädlingsbekämpfungsmitteln (z. B. für das Fungizid Captan) wichtige Verbindung neben Schwefelchloriden und wenig Tetrachlorkohlenstoff durch Chlorieren des Schwefelkohlenstoffs in Anwesenheit von 0,2 bis 1% Jod bei Temperaturen von 0—20 °C⁴⁾ gemäß folgenden summarischen Umsatzgleichungen:



¹⁾ Teil der Dissertation D. NUSCH, Universität Halle 1967.

²⁾ B. RATHKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **3**, 858 (1870).

³⁾ B. RATHKE, Liebigs Ann. Chem. **167**, 195 (1873).

⁴⁾ G. SOSNOWSKY, Chem. Reviews **58**, 509 (1958).

Dabei ist auf Ausschluß von Metallen zu achten, die die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff begünstigen.

Setzt man dagegen $>5\%$ Jod als Katalysator hinzu oder chloriert mit Jodmono- oder Jodtrichlorid, so gelingt es, als weitere Reaktionsprodukte Trichlormethanthiosulfenylchlorid⁵⁾ (TMTS), eine goldgelbe Flüssigkeit (Sdp.₁₆ 85–87 °C; n_D^{20} 1,6026; d_4^{20} 1,74) und Hexachlordimethyltrisulfid zu isolieren⁶⁾.

Ein Vergleich der IR-Spektren des TMTS (Abb. 1) und des TMS (Abb. 2) zeigt die erwartete große Ähnlichkeit im Bereich zwischen 400–900 cm^{-1} . Im TMTS-Spektrum ist jedoch noch zusätzlich die allgemein zwischen 470 und 500 cm^{-1} erwartete⁷⁾ charakteristische Bande der Schwefel–Schwefel-Valenzschwingung bei etwa 475 cm^{-1} vorhanden.

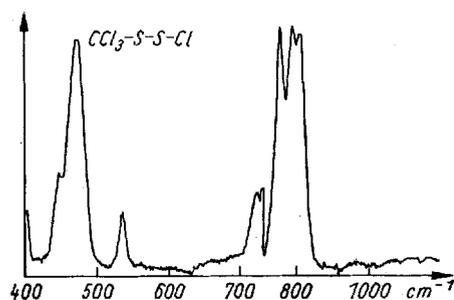


Abb. 1. IR-Spektrum des $\text{CCl}_3\text{-S-S-Cl}$

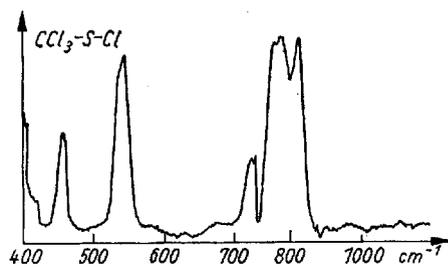
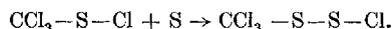


Abb. 2. IR-Spektrum des $\text{CCl}_3\text{-S-Cl}$

Die Ausbeute an TMTS ist im optimalen Temperaturbereich von 15–20 °C von der Jodkonzentration und der eingeleiteten Chlormenge abhängig. Dagegen spielt die Chlorierungsgeschwindigkeit in einem ziemlich weiten Bereich eine untergeordnete Rolle. Unsere Versuche zeigten, daß die höchsten Ausbeuten an TMTS bei einem Jodgehalt von 15–20% (bezogen auf eingesetzten Schwefelkohlenstoff) und bei Aufnahme von 40–70% der nach Reaktionsgleichung 3



⁵⁾ Während der Durchführung unserer Arbeiten erhielten wir Kenntnis davon (D. A. S. 1193497, KI 120 23/03, vom 23. 5. 1962, ausg. 26. 5. 1965 [California Research Corporation]), daß das Trichlormethanthiosulfenylchlorid auch durch Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit Schwefel in Gegenwart von Phosphorsäuretriäthylester bei 140–150 °C in geringer Ausbeute neben anderen Produkten erhältlich ist.



⁶⁾ Zum Patent angemeldet.

⁷⁾ YUJI MINOURA u. TAKSHI MORIGOSHI, Trans. Faraday Soc. **59**, 1504 (1963); Chem. Zbl. **1964**, 28-0740.

berechneten Chlormenge erzielt werden. Sie betragen dann 15–27% d. Th. (bezogen auf eingesetztes Chlor). Daneben wird bei der destillativen Aufarbeitung des Chlorierungsansatzes eine größere Menge TMS erhalten. Als Rückstand verbleibt das bald erstarrende Hexachlordimethyltrisulfid, $\text{CCl}_3\text{—S—S—S—CCl}_3$.

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches in seine Bestandteile gelingt gaschromatographisch bei 140 °C mit Dionylphthalat auf Diaphorit als Trennflüssigkeit und Wasserstoff als Trägergas. Die Komponenten erscheinen im Gaschromatogramm in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte. Bei Abwesenheit von TMTS arbeitet man besser bei 100 °C. Die quantitative Bestimmung der Komponenten ist nach dieser gaschromatographischen Methode jedoch nicht möglich, da die im Vergleich zu Toluol bestimmten Flächenfaktoren der Nebenprodukte und des TMTS zwischen 1,5 und 3,0 liegen. Wahrscheinlich reagieren die sehr reaktionsfreudigen Verbindungen mit dem Dinonylphthalat.

Das TMTS konnte noch durch zwei weitere Synthesen, die gleichzeitig als Strukturbeweis dienen können, erhalten werden.

Thiophosgen addiert Schwefeldichlorid in Gegenwart katalytischer Jodmengen in einem inerten Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff, bei 5–10 °C zum TMTS⁸⁾.



Wenn man überschüssiges Schwefeldichlorid vorlegt und Thiophosgen zutropft, sind Ausbeuten von 50–55% d. Th. erhältlich. Daneben entsteht durch Umsetzung von 2 Mol Thiophosgen mit 1 Mol Schwefeldichlorid Hexachloreddimethyltrisulfid, das man ebenfalls aus TMTS und Thiophosgen herstellen kann⁹⁾. Bei dieser Reaktion bildet sich außerdem durch chlorierende Spaltung von TMTS und Hexachlordimethyltrisulfid TMS. Das dazu benötigte Chlor stammt aus dem Zerfall des Schwefeldichlorids in Dischwefeldichlorid und Chlor.

Bei der zweiten Synthese wird Hexachlordimethyltrisulfid, welches leicht in fast quantitativer Ausbeute aus TMS und Schwefelwasserstoff erhalten werden kann¹⁰⁾¹¹⁾, in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Chlor bei

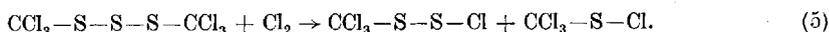
⁸⁾ D. P. [DDR] 50 596, Kl. 120, 23/03 vom 10. 12. 1965, ausg. 5. 10. 1966 (VEB Fahlberg-List, Magdeburg).

⁹⁾ Es können die Angaben von H. KLOOSTERZIEL [Recueil Trav. chim. Pays. Bas 82, 497 (1963)] bestätigt werden, daß sich unter den dort angewandten Reaktionsbedingungen das TMS nicht an Thiophosgen zu Hexachlordimethyldisulfid addieren läßt.

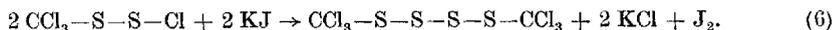
¹⁰⁾ CSSR-Pat. 90123, Kl. 120 23/03 vom 15. 9. 1958, ausg. 15. 5. 1959.

¹¹⁾ CSSR-Pat. 101314, Kl. 120 23/03 vom 15. 4. 1961, ausg. 15. 10. 1961.

Temperaturen zwischen -10°C und $+30^{\circ}\text{C}$ zu etwa gleichen Teilen in TMTS und TMS¹²⁾ übergeführt.



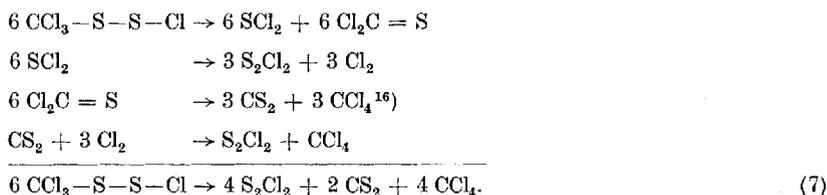
Ähnliche Spaltungen führten bereits H. BÖHME und G. VAN HAM¹³⁾ mit Sulfurylchlorid an aliphatischen Trisulfiden durch. Zum weiteren Strukturbeweis wurde TMTS mit Kaliumjodid nach einer allgemeinen analytischen Bestimmungsmethode für Sulfenylechloride¹⁴⁾ umgesetzt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert.



Das erhaltene kristalline Hexachlordimethyltetrasulfid erwies sich als identisch mit dem von FEHÉR und BERTHOLD¹⁵⁾ aus TMS und H_2S_2 dargestellten Produkt.

Schließlich liefert die Umsetzung von TMTS mit Chlor in Gegenwart von 0,5% Jod bei $10-20^{\circ}\text{C}$ TMS.

Zur Überprüfung seiner Thermostabilität erhitzen wir TMTS 8 Stunden auf $160-170^{\circ}\text{C}$ im Einschmelzrohr und fraktionierten das Reaktionsgemisch. Auf Grund der gaschromatographischen Analysen der erhaltenen Fraktionen ist folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:



Zu den gleichen Endprodukten kommt man bei der analogen Umsetzung molarer Mengen TMS und Schwefel bei $150-160^{\circ}\text{C}$. Wir nehmen daher an, daß dabei im ersten Reaktionsschritt aus TMS und Schwefel TMTS entsteht⁵⁾, welches darauf nach Gl. (7) weiterreagiert.

Auf Grund unserer Untersuchungen könnte die Chlorierung des Schwefelkohlenstoffs in Gegenwart von Jod wie folgt verlaufen:

¹²⁾ D. P. [DDR] 50 597, Kl. 120, 23/03 vom 10. 12. 1965, ausg. 5. 10. 1966 (VEB Fahlberg-List, Magdeburg).

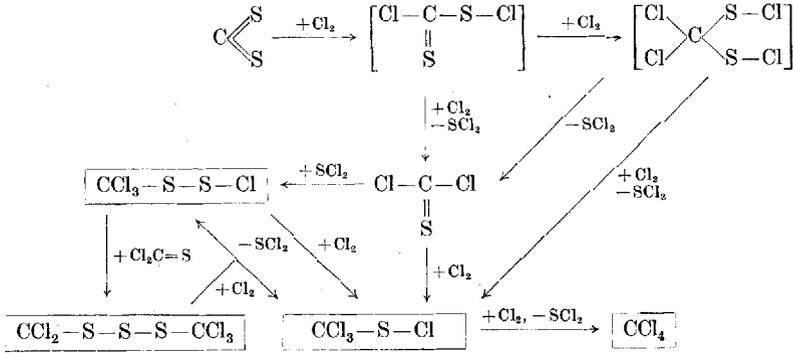
¹³⁾ H. BÖHME u. G. VAN HAM, Liebigs Ann. Chem. **617**, 62 (1958).

¹⁴⁾ H. BÖHME u. E. SCHNEIDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 483 (1943).

¹⁵⁾ Fr. FEHÉR u. H. J. BERTHOLD, Chem. Ber. **88**, 1634 (1955).

¹⁶⁾ HOUBEN-WEYL, „Methoden der organischen Chemie“, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, Bd. IX, S. 786.

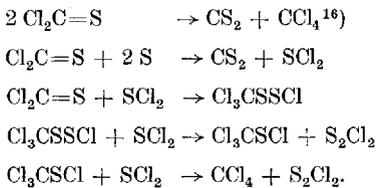
Reaktionsschema der Chlorierung von CS₂ in Gegenwart von Jod



Der Katalysator Jod wird zunächst in Abhängigkeit von der Chlorkonzentration in das Jodmonochlorid bzw. Jodtrichlorid übergeführt und ermöglicht damit eine ionisch verlaufende Reaktion. Der erste Reaktionsschritt dürfte die schon von KLASON¹⁷⁾ angenommene Addition von einem Mol Chlor an den Schwefelkohlenstoff zum Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid sein¹⁸⁾, das im Gegensatz zum Chlorcarbonylsulfenylchlorid¹⁹⁾ bisher noch nicht bekannt ist. Durch Einwirkung von einem zweiten Mol Chlor könnte dann unter Schwefeldichlorid-Abspaltung Thiophosgen entstehen, das sehr leicht, auch ohne Jodkatalysator, ein weiteres Mol Chlor zum TMS addiert. Es ist aber auch möglich, daß das Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid zunächst ein Mol Chlor zum hypothetischen Dichlormethandisulfenylchlorid addiert, das dann entweder in Thiophosgen und Schwefeldichlorid zerfällt oder mit einem Mol Chlor unter Schwefeldichlorid-Abspaltung direkt TMS bildet.

¹⁷⁾ P. KLASON, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2376 (1887).

¹⁸⁾ Versuche, das hypothetische Chlorthiocarbonylsulfenylchlorid nach der von KLASON¹⁷⁾ angegebenen Methode durch mehrstündiges Erhitzen von Thiophosgen und Schwefel im Bombenrohr auf 130–150 °C herzustellen. mißlingen. Stattdessen konnten aus dem Reaktionsgemisch Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Dischwefeldichlorid, Trichlormethansulfenylchlorid und Trichlormethanthiosulfenylchlorid von uns isoliert werden. Folgende Reaktionsschritte werden angenommen:



¹⁹⁾ D. A. S. 1203742, Kl. 12i, 31/26 vom 26. 10. 1963, ausg. 28. 10. 1965 (California Research Corporation); D. A. S. 1224720, Kl. 12i, 31/26 vom 11. 11. 1964, ausg. 15. 11. 1966 (Farbenfabriken Bayer A. G.).

Die Bildung des TMS im Reaktionsgemisch in Gegenwart größerer Jodmengen könnte durch jodkatalysierte Umsetzung von einem Mol Schwefeldichlorid mit einem Mol Thiophosgen als Konkurrenzreaktion zur Umsetzung von Thiophosgen mit elementarem Chlor gedeutet werden, während man die Bildung des schon von RATHKE³⁾²⁰⁾ bei der unvollständigen jodkatalysierten Schwefelkohlenstoff-Chlorierung isolierten Hexachlordimethyltrisulfids durch die Reaktion von einem Mol Schwefeldichlorid mit zwei Mol Thiophosgen erklären kann. Bei weiterer Chlorierung wird das gebildete Hexachlordimethyltrisulfid dann zunächst in TMS und TMS gespalten, von denen das TMS durch Chlor weiter zu TMS und Schwefeldichlorid umgesetzt wird. Bei Überchlorierung erhält man endlich aus TMS Tetrachlorkohlenstoff und Schwefeldichlorid.

Beschreibung der Versuche

Darstellung von Trichlormethanthiosulfenylchlorid

A. Durch Chlorieren von Schwefelkohlenstoff

228 g (3 Mol) Schwefelkohlenstoff versetzt man mit 46 g Jod, leitet unter Rühren innerhalb von $4\frac{1}{2}$ Stunden bei Temperaturen zwischen 15 und 20°C 185 g Chlor ein und läßt 30 Minuten nachreagieren. Nach dem Abdestillieren des nicht umgesetzten Schwefelkohlenstoffs sowie der leicht flüchtigen Nebenprodukte wird auf -20°C abgekühlt, wobei sich 40 g Jod abscheiden, die abgetrennt werden. Anschließend fraktioniert man das Gemisch im Vakuum und trennt hierbei zunächst zusammen mit dem Rest des Jods und dem Dischwefeldichlorid das Trichlormethansulfenylchlorid (TMS) ab, von dem nach der Reinigung im Wasserdampfstrom in Gegenwart von Chlor und erneuter Destillation im Vakuum 95 g (Sdp.₂₅ 51°C) erhalten werden. Die weitere Fraktionierung liefert 78,5 g Trichlormethanthiosulfenylchlorid (27,8% d. Th., bezogen auf die eingeleitete Chlormenge), Sdp.₁₆ 85–86°C. Als Rückstand verbleiben 15,4 g Hexachlordimethyltrisulfid, Schmp. 55–57°C (Äthanol).

CCl₄S₂ (218,0) ber.: S 29,4%; Cl 65,1%;
gef.: S 29,7%; Cl 64,9%;

MG 213,6 (nach Rast); n_D²⁰ 1,6026; d₄²⁰ 1,74.

B. Durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Jodmonoehlorid

Man läßt unter Rühren bei 10–20°C 490 g Jodmonoehlorid in 152 g (2 Mol) Schwefelkohlenstoff eintropfen, kühlt nach einigen Stunden auf -20°C herunter und verfährt weiter, wie vorstehend unter A beschrieben ist. Es werden 35 g Trichlormethanthiosulfenylchlorid (21,3% d. Th., bezogen auf JCl) und 5 g Hexachlordimethyltrisulfid erhalten.

C. Durch Addition von Schwefeldichlorid an Thiophosgen

In ein mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler versehenes Gefäß werden 82 g (0,8 Mol) frisch destilliertes und mit einigen Tropfen Phosphortrichlorid stabilisiertes Schwefeldichlorid zusammen mit 100 cm³ trockenem Tetrachlorkohlenstoff und 0,6 g Jod gegeben und darauf innerhalb von 40 Minuten 57,5 g (0,5 Mol) Thiophosgen bei

²⁰⁾ B. RATHKE, Ber. deutsch. chem. Ges. **21**, 2544 (1888).

einer Temperatur von 5–10 °C unter Rühren zugetropft. Nach Zugabe des Thiophosgens wird noch 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und anschließend die Reaktionsmischung im Vakuum fraktioniert. Nach einem Vorlauf, der aus Trichlormethansulfenylchlorid besteht, erhält man das reine Trichlormethanthiosulfenylchlorid in einer Ausbeute von 57,2 g (52,5% d. Th., bezogen auf Thiophosgen). Als Rückstand der Destillation fallen 9,5 g Hexachlordimethyltrisulfid an.

D. Durch Umsetzung von Hexachlordimethyltrisulfid mit Chlor

33,3 g (0,1 Mol) Hexachlordimethyltrisulfid werden in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in die Lösung unter Rühren bei Temperaturen von 15–20 °C innerhalb von einer Stunde 16 g Chlor eingeleitet. Man läßt eine weitere Stunde nachreagieren und destilliert dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert. Zunächst destillieren 16,2 g (87,1% d. Th.) Trichlormethansulfenylchlorid ab, danach 19 g (87,2% d. Th.) Trichlormethanthiosulfenylchlorid.

Analytische Bestimmung der Sulfenylchloridgruppe im Trichlormethanthiosulfenylchlorid

Zu einer Lösung von etwa 0,15 g Trichlormethanthiosulfenylchlorid in 10 cm³ CCl₄ wird unter Umschütteln eine Lösung von 2 g KJ in 20 cm³ H₂O gegeben, wobei sofortige Jodausscheidung eintritt. Das Gemisch wird anschließend mit 25 cm³ einer 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung versetzt und der Thiosulfatüberschuß mit einer 0,1 n Jod-Lösung gegen Stärke zurücktitriert.

Probe	Einwaage [g]	Verbrauch an 0,1 n Na ₂ S ₂ O ₃ - Lösung [cm ³]	Jod	
			gef. [g]	ber. [g]
1	0,1599	8,37	0,1062	0,0931
2	0,1515	7,10	0,0910	0,0882
3	0,1592	7,40	0,0939	0,0927

Umsetzung von Trichlormethanthiosulfenylchlorid mit Kaliumjodid zum Hexachlordimethyltetrasulfid

7,4 g Trichlormethanthiosulfenylchlorid, gelöst in 200 cm³ CCl₄, werden mit einer Lösung von 60 g KJ in 500 cm³ Wasser kräftig durchgeschüttelt. Nach Zugabe von 600 cm³ einer 0,1 n Na₂S₂O₃-Lösung und nochmaligem Durchmischen wird die CCl₄-Schicht abgetrennt, einmal mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und der Tetrachlorkohlenstoff abgedunstet. Rohausbeute: 5,63 g Hexachlordimethyltetrasulfid (90,3% d. Th.). Schmp. 36–38 °C (Äthanol).

CCl₆S₄ (365,0) ber.: Cl 58,29%; C 6,58%;
gef.: Cl 58,30%; C 6,47%.

Umsetzung von Thiophosgen mit Schwefeldichlorid zu Hexachlordimethyltrisulfid

115 g (1 Mol) Thiophosgen werden mit 1,1 g Jod in 150 cm³ trockenem CCl₄ gelöst und hierzu unter Rühren bei Temperaturen zwischen 15 und 20 °C langsam 51,5 g (0,5 Mol) frischdestilliertes Schwefeldichlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man noch

2 Stunden nachreagieren und destilliert zunächst unter Normalbedingungen den Tetrachlorkohlenstoff sowie nicht umgesetzte Ausgangsprodukte zusammen mit dem Jod und hierauf im Vakuum über eine Kolonne 10 g Trichlormethansulfenylchlorid und 26,6 g Trichlormethanthiosulfenylchlorid ab. Aus dem Destillationsrückstand werden nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 33,5 g (20,1% d. Th.) Hexachlordimethyltrisulfid vom Schmp. 55–57°C erhalten.

Umsetzung von Thiophosgen mit Trichlormethanthiosulfenylchlorid zu Hexachlordimethyltrisulfid

Zu 69 g (0,6 Mol) Thiophosgen werden 6,9 g Jod gegeben und unter Rühren innerhalb von einer Stunde 109 g (0,5 Mol) Trichlormethanthiosulfenylchlorid zugetropft, wobei die Temperatur auf 40°C steigt. Anschließend wird noch 3 Stunden auf 50°C erwärmt und die Reaktionsmischung 24 Stunden stehen gelassen. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgesaugt, mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 100 g Hexachlordimethyltrisulfid (60% d. Th., bezogen auf Trichlormethanthiosulfenylchlorid), Schmp. 55–57°C.

Umsetzung von Trichlormethanthiosulfenylchlorid mit Chlor in Gegenwart von Jod

43,6 g (0,2 Mol) Trichlormethanthiosulfenylchlorid und 0,45 g Jod werden in 100 cm³ trockenem CCl₄ gelöst und unter Rühren bei Temperaturen zwischen 15 und 20°C 16 g (0,225 Mol) Chlor innerhalb einer Stunde eingeleitet. Nach einer weiteren Stunde werden zunächst über eine kleine Kolonne Lösungsmittel und gebildetes Schwefeldichlorid abdestilliert und der Rückstand dann im Vakuum fraktioniert. Neben wenig unumgesetztem Trichlormethanthiosulfenylchlorid erhält man 31,3 g (84% d. Th.) Trichlormethansulfenylchlorid.

Umsetzung von Trichlormethanthiosulfenylchlorid mit Schwefeldichlorid in Gegenwart von Jod

Zu 10,3 g (0,1 Mol) frisch destilliertem, mit 0,22 g Jod versetztem SCl₂ werden bei Temperaturen zwischen 15 und 20°C unter Rühren 21,8 g (0,1 Mol) Trichlormethanthiosulfenylchlorid getropft. Nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur konnten auf gaschromatographischem Wege neben wenig unumgesetztem Trichlormethanthiosulfenylchlorid und SCl₂ nur noch Trichlormethansulfenylchlorid, S₂Cl₂ und etwas CCl₄ nachgewiesen werden.

Überprüfung der Thermostabilität von Trichlormethanthiosulfenylchlorid

87,2 g (0,4 Mol) Trichlormethanthiosulfenylchlorid werden im Bombenrohr 8 Stunden auf 160–170°C erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches erhält man 42,8 g der Fraktion I (Sdp.₇₆₀ 30–76°C) und 31,7 g der Fraktion II (Sdp.₃₀ 30–50°C). Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß die Fraktion I aus CS₂ und CCl₄ und die Fraktion II aus fast reinem S₂Cl₂ besteht.

Nach der Gleichung:



sollten 36 g S₂Cl₂, 10,2 g CS₂ und 41 g CCl₄ erhalten werden.

Umsetzung von Trichlormethansulfenylchlorid mit Schwefel im Bombenrohr

74,4 g (0,4 Mol) Trichlormethansulfenylchlorid und 12,8 g gepulverter Schwefel werden im Bombenrohr 8 Stunden auf 150–160 °C erhitzt und die entstandenen Reaktionsprodukte nach dem Abkühlen fraktioniert.

Man erhält 48,6 g der Fraktion I (Sdp.₇₆₀ 31–77 °C) und 31,6 g der Fraktion II (Sdp.₂₀ 38–40 °C).

Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß die Fraktion I aus CS₂ und CCl₄ und die Fraktion II aus S₂Cl₂ besteht.

Umsetzung von Thiophosgen mit Schwefel im Bombenrohr

69 g (0,6 Mol) Thiophosgen und 19,2 g (0,6 Mol) gepulverter Schwefel werden im Bombenrohr 5 Stunden auf 140–150 °C erhitzt. Auf gaschromatographischem Wege können CS₂, CCl₄, S₂Cl₂, Trichlormethansulfenylchlorid und Trichlormethanthiosulfenylchlorid qualitativ nachgewiesen werden.

Nach mehrmaliger Fraktionierung im Vakuum erhält man aus dem Reaktionsgemisch 17,2 g reines Trichlormethanthiosulfenylchlorid (26,3% d. Th.).

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem Gaschromatographen GCHF 18.2 der Firma W. Giede, Berlin, durchgeführt.

Trennflüssigkeit: Dinonylphthalat (15%)
Trägermaterial: Diaphorit, 0,3–0,4 mm
Detektor: Wärmeleitfähigkeitszelle
Temperatur: 100 °C bzw. 140 °C
Säule: 1 m, Ø 6 mm, V4A
Trägergas: Wasserstoff, 20–30 l/h
durchschnittliche Probenmenge: 20–30 µl.

Die Infrarot-Spektren sind mit dem UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena, aufgenommen worden (Kapillarfilm).

Fräulein R. BÜCHNER danken wir für die gute Unterstützung bei der Durchführung der präparativen Arbeiten.

Halle, Institut für Technische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Magdeburg, Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1966.