

zurückbleibt. Man filtrirt und fällt durch Kochen der Cyankaliumlösung des Aurosulfids mit Salzsäure das Sulfid in reinem Zustande aus; eventuell kann man diesen Reinigungsprocess wiederholen.

Erhitzt man das gereinigte Aurosulfid im Röhrchen, so wird der Schwefel theilweise zu schwefliger Säure oxydirt, zum Theil destillirt derselbe zusammen mit dem geringen Wassergehalt des Sulfides in den kälteren Theil des Rohres. Schon bei niedriger Temperatur verliert die Substanz ihren Schwefel und man kann dieselbe durch längeres Erhitzen auf 240° in Gold verwandeln. Demgemäss entzündet sich das Aurosulfid schon bei gelinder Temperatur im Sauerstoffstrom und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure. Im Wasserstoffstrom wird es unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu Gold reducirt, während selbst bei vorsichtigem Erhitzen ein grosser Theil des Schwefels als solcher heraussublimirt; es zeigt sich auch hier wieder, dass die Affinität des Schwefels zum Gold eine sehr schwache ist.

Im wasserfreien Salzsäurestrom erhitzt, sublimirte der Schwefel vollständig aus dem Aurosulfid heraus, ohne dass die geringste Bildung von Schwefelwasserstoff bemerkt wurde.

499. Peter Klason: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff und von Schwefel auf Kohlenchlorid¹⁾.

(Eingegangen am 1. August).

Es ist bekannt, dass bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff wenig von Chlor angegriffen wird. Bei Anwesenheit von Chlorüberträgern wie Jod, Antimon- und Molybdänchlorid und wohl mancher anderer Verbindungen greift Chlor auch bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelkohlenstoff momentan an, so dass bei genügender Menge von Chlor die Verbindung schliesslich vollständig in Kohlenchlorid übergeführt wird. Wird aber die Zufuhr von Chlor abgebrochen, noch bevor dieser Punkt eingetreten ist, so finden sich auch in dem Reactionsproduct intermediäre Verbindungen, sogenannte Kohlen-schwefelchloride. In grösster Menge treten solche Zwischenproducte auf bei Anwendung von Jod. Solche sind wohl nicht ganz ausge-

¹⁾ Uebersetzung einer im Jahre 1885 in schwedischer Sprache erschienenen Abhandlung: Oefver Chlors inverkan på Kolsvafä och öfver Thiophosgen: Acta Univ. Lundensis tom XXI.

schlossen bei Anwesenheit von anderen Chlorüberträgern, treten aber hier jedenfalls nur in sehr untergeordneter Menge hervor. Das ganze Verhalten lehrt aber, dass bei directer Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor dieses in verschiedenen auf einander folgenden Reactionsstufen stattfindet.

In dieser Abhandlung werde ich versuchen, diese Reactionsstufen bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid, wie auch umgekehrt von Kohlenchlorid in Schwefelkohlenstoff experimentell anzugeben.

Als geschichtliches mag hier kurz erwähnt werden, dass das am nächsten liegende Zwischenproduct, Thiophosgen, natürlich schon früh den Gegenstand für Darstellungsversuche bildete.

Zuerst wurde dieser Versuch von Kolbe im Jahre 1843 gemacht. Wiewohl nun später Rathke zeigte, dass Kolbe's Thiophosgen höchstens nur eine Spur dieser Verbindung enthielt, war doch diese Arbeit bekanntlich der Anfang seiner Synthese der Essigsäure, welche seiner Zeit so viel Aufmerksamkeit erweckte.

Rathke (Ann. Chem. Pharm. 167, S. 195) ist dem Ziel bedeutend näher gerückt. Er zeigte, dass bei Anwesenheit von einer Spur Jod Schwefelkohlenstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan angegriffen wird und dass dabei als Zwischenproduct Perchlormethylmercaptan¹⁾, CCl_4S , und ein Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$ entstehen.

Schliesslich mag erwähnt werden, dass Gustavson (diese Berichte III, 989) angegeben hat, dass bei Erhitzung von Kohlenchlorid mit Schwefel bei 180—200° unter anderen Producten Chlorschwefel und Thiocarbonylchlorid gebildet werden.

Darstellung von Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmercaptan).

Rathke's (loc. cit.) Darstellungsmethode habe ich einige zweckmässige Aenderungen gegeben. In einen Kolben mit trockenem, eine Spur Jod haltenden Schwefelkohlenstoff wird trockenes Chlorgas eingeleitet, bis auf 1 Molekül Schwefelkohlenstoff nahe 5 Atome Chlor gekommen sind. Die Absorption des Chlors ist immer vollständig und

¹⁾ Da Perchlormethylmercaptan nach der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl}$ zusammengesetzt ist und der »typische Wasserstoff« somit auch durch Chlor vertreten, ist es vielleicht systematisch weniger zweckmässig, den Körper als ein »Mercaptan« aufzufassen. Seine chemischen Eigenschaften sind denen des Schwefelchlorides sehr ähnlich und wäre es somit am geeignetsten, diesen Körper als Derivat des Schwefelchlorides aufzufassen. Ich werde daher im Folgenden diesen Körper Trichlormethylschwefelchlorid oder auch wohl Perchlormethylschwefelchlorid nennen.

momentan. Man hält den Kolben während der ganzen Operation durch kaltes Wasser abgekühlt. Das Reactionsproduct wird durch Schütteln mit Wasser und zwei- bis dreimalige Destillation mit Wasserdämpfen von Schwefelchlorid befreit. Wenn das übergegangene Oel nach längerer Berührung mit kaltem Wasser keine Wolken von Schwefel absetzt, ist es von Chlorschwefel ganz frei. Das Oel wird nun destillirt, bis die Siedetemperatur 146° erreicht ist. Der Rückstand in der Retorte ist dann nahezu reines Trichlormethylschwefelchlorid. Will man die Verbindung völlig rein haben, so wird sie erst durch etwas Zinnchlorürlösung von Jod befreit und nachher im Vacuum fractionirt, bis constante Siedetemperatur erreicht ist.

Trichlormethylschwefelchlorid ist ein gelbes Oel von äusserst unangenehmem und intensivem Geruch. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 149° . Rathke giebt $146.5\text{--}148^{\circ}$ an. Vol. Gew. bei $0^{\circ} = 1.722$, bei $11^{\circ} = 1.7049$ und bei $17.5^{\circ} = 1.6953$.

Einwirkung von Chlor auf Trichlormethylschwefelchlorid.

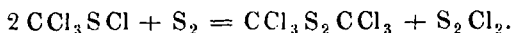
Die reine von Jod völlig befreite Verbindung absorbirt Chlor in nicht unbedeutenden Mengen. Bei darauf folgender Erhitzung geht aber das Chlor zum grössten Theile wieder fort. Enthält aber die Verbindung eine Spur freies Jod, so wird sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlor in Kohlenchlorid und Chlorschwefel übergeführt nach der Formel $\text{CCl}_3\text{SCl} + \text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{SCl}$. Trichlormethylschwefelchlorid und Schwefelkohlenstoff verhalten sich somit zum Chlor insofern in derselben Weise, als ohne einen Chlorüberträger nur Absorption, bei Gegenwart von Jod aber momentane Einwirkung stattfindet.

Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid.

Wirken genügende Mengen Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid bei etwa 220° , so sind die Reactionsproducte beinahe ausschliesslich Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Bei niedrigeren Temperaturen treten aber auch andere intermediäre Producte auf, namentlich Kohlenchlorid, Thiophosgen, Perchlormethyldisulfid und Perchlormethyltrisulfid. Die Reaction wurde bei $150\text{--}160^{\circ}$ vorgenommen. Das Reactionsproduct wurde in folgender Weise verarbeitet. Bei Destillation im Wasserbade gingen Schwefelkohlenstoff, Thiophosgen und Kohlenchlorid über. Thiophosgen wurde durch Bildung von Phenylsenföl mit Anilin nachgewiesen. Nachdem Thiophosgen durch schwefligsaures Kali zerstört war, konnten Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid leicht von einander getrennt und erkannt werden. Der Rückstand der Retorte wurde im Dampfströme destillirt. Hierbei gingen Kohlenchlorid und unverändertes Trichlormethylschwefel-

felchlorid über und wurde zugleich der Chlorschwefel zerstört. Es blieb in der Retorte ein gelbes, dickflüssiges, beinahe geruchloses Oel zurück. Dieses wurde im Vacuum destillirt, bis beinahe nur Schwefel in der Retorte zurückblieb. Das übergegangene wurde durch Fractioniren im Vacuum in zwei Theile getrennt. Der eine destillirte im Vacuum bei etwa 135° und war das später genannte Perchlormethylbisulfid, $\text{CCl}_3\text{S}_2\text{CCl}_3$. Der andere siedete bei etwa 190° . Mit Wasser übergossen, krystallisirte er nach einiger Zeit theilweise. Gereinigt zeigte er sich identisch mit Rathke's Körper $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$. Es ist, wie ich später zeigen werde, Perchlormethyltrisulfid.

Es ist somit deutlich, dass bei Einwirkung von Schwefel auf Trichlormethylschwefelchlorid das primäre Product aus Perchlormethyl-disulfid besteht:



Perchlormethyl-disulfid geht theilweise durch Schwefel in Trisulfid über. Die übrigen bei der Reaction erhaltenen Verbindungen entstehen wahrscheinlich durch Zersetzung von diesen beiden.

Das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid bei Erhitzung.

Schon bei dem Siedepunkt des Trichlormethylschwefelchlorides tritt theilweise Zersetzung ein. Diese wird natürlich grösser, je höher die Temperatur steigt. Die Zersetzungsproducte sind genau dieselben wie bei Einwirkung von Schwefel. Es lässt sich daraus mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass Trichlormethylschwefelchlorid primär in Kohlenchlorid und Schwefel nach der Formel $\text{CCl}_4\text{S} = \text{CCl}_4 + \text{S}$ zersetzt wird.

Einwirkung von Silberstaub auf Trichlormethylschwefelchlorid. Perchlormethyl-disulfid.

Wurde Trichlormethylschwefelchlorid mit Silberstaub in grosser Menge behandelt, so findet nach Rathke (loc. cit.) lebhafte Erhitzung statt, welche bei Anwendung überschüssigen Silbers sich bis zum Erglühen steigern konnte. Bei darauf folgender Erhitzung destillirte unter anderem auch Thiophosgen. Die Ausbeute war aber gering. Nach Rathke wird Thiophosgen nach folgender Gleichung erhalten: $\text{CCl}_4\text{S} + \text{Ag}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_2\text{S} + 2 \text{AgCl}$. Ich habe diese Reaction wiederholt. Ist Trichlormethylschwefelchlorid rein, namentlich vollständig frei von Chlorschwefel, so findet die Einwirkung von Silberstaub beinahe ohne merkbare Wärmeentwicklung statt. Das Oel wurde einige Zeit mit Silberstaub in Berührung gelassen, wobei das Chlorid im Ueberschuss vorhanden war. Nachher wurde das überschüssige Trichlormethyl-

schwefelchlorid im Dampfstrom überdestillirt. Es blieb in der Retorte ein gelbes Oel zurück, welches aus Perchlormethylbisulfid $\text{CCl}_3\text{S}_2\text{CCl}_3$ bestand. Die Verbindung geht kaum mit Wasserdämpfen über, destillirt aber unzersetzt im Vacuum bei etwa 135° .

Perchlormethyldisulfid ist ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, von schwachem terpeninähnlichen Geruch. Bei Destillation unter gewöhnlichem Druck wird die Verbindung grösstentheils zersetzt, wobei unter anderen Producten auch Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid gebildet worden. Wahrscheinlich ist somit die Zersetzungsgleichung folgende:



Rathke's Thiophosgen ist somit eigentlich erst durch Zersetzung von in erster Hand entstandenem Perchlormethylbisulfid gebildet.

Perchlormethyltrisulfid, $\text{CCl}_3\text{S}_3\text{CCl}_3$.

Wie schon erwähnt, erhielt Rathke diesen Körper in dem Rückstand bei Destillation von Trichlormethylschwefelchlorid bei gewöhnlichem Drucke. Er nimmt an, dass dieser Körper direct entsteht bei Chlorirung von Schwefelkohlenstoff. Dass das nicht der Fall ist, habe ich schon gezeigt. Wird Perchlormethyldisulfid mit Schwefel bei etwa 170° erhitzt, so entsteht eine dicke Flüssigkeit, die, mit Wasser übergossen, zum Theil allmählich krystallisirt. Die Krystalle sind identisch mit Rathke's Körper $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$. Rathke theilt dieser Verbindung folgende Constitutionformel zu $\text{S} < \frac{\text{CCl}_2 \cdot \text{SCl}}{\text{CCl}_2 \cdot \text{SCl}}$. Der obigen Synthese zufolge ist es wohl aber wahrscheinlicher, dass die Verbindung Perchlormethyltrisulfid ist. Die Verbindung destillirt im Vacuum beinahe unzersetzt bei etwa 190° . Bei gewöhnlichem Drucke erhitzt, wird sie aber zersetzt. Als Zersetzungsproducte habe ich folgende Körper erkannt: Schwefelkohlenstoff, Kohlenchlorid, Thiophosgen, Trimethylschwefelchlorid und Chlorschwefel.

Die primäre Zersetzungsgleichung ist daher wahrscheinlich folgende $\text{CCl}_3\text{S}_3\text{CCl}_3 = \text{CCl}_3\text{SCl} + \text{CCl}_2\text{S} + \text{S}$.

Das Verhalten von Trichlormethylschwefelchlorid gegen Reductionsmittel.

Darstellung von Thiophosgen.

Zur Darstellung von grösseren Mengen Thiophosgen ist Rathke's Methode nicht geeignet. Das einzige Mittel, um Trichlormethylschwefelchlorid zu Thiophosgen zu reduciren, habe ich in Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure gefunden. Die Operation wird zweckmässig in folgender Weise angestellt. In einer geräumigen Retorte wird Zinn in concentrirter Salzsäure wenigstens zum Theil gelöst, worauf durch einen Scheidetrichter eine entsprechende Menge von Trichlormethylschwefelchlorid

zugesetzt wird. Es entsteht eine lebhafte Reaction, und in die Vorlage destillirt ein Gemisch von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid über. Man nimmt zweckmässig nur etwa 200 g Trichlormethylschwefelchlorid jedes Mal in Arbeit. Aus dem in die Vorlage übergegangenen Oel wird das Thiophosgen abdestillirt und der Rückstand in ähnlicher Weise behandelt. Durch sorgfältige Rectification kann die Verbindung in völlig reiner Form erhalten werden und siedet dann bei 73.5°.

Thiophosgen gleicht im Aeusseren dem Perchlormethylschwefelchlorid vollständig und afficirt die Respirationsorgane auf's Heftigste. Sein Volumgewicht in Gasform ist bei Erhitzung mit Amylalkohol nach Meyer's Methode 4.05; ber. 3.98. Allmählich geht es in die von Rathke beschriebene polymere Form über.

Das Verhalten von Thiophosgen zu Chlor.

Es ist schon gezeigt, dass Trichlormethylschwefelchlorid sowohl wie Schwefelkohlenstoff durch Chlor eigentlich nur bei Gegenwart von Chlorüberträgern angegriffen werden. Zu Thiophosgen addirt sich dagegen Chlor momentan schon bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Gegenwart von Chlorüberträgern zu Trichlormethylschwefelchlorid. Es ist dadurch leicht erklärlich, dass Thiophosgen nicht oder doch nur spurenweise in den Chlorirungsproducten von Schwefelkohlenstoff vorhanden ist.

Das Verhalten von Thiocarbonylchlorid bei Erhitzung.

Thiophosgen ist ziemlich resistent gegen Hitze. Bei mehrstündiger Erhitzung bis 200° wird nur ein kleiner Theil zersetzt. Unter den dabei entstandenen Producten konnten Schwefelkohlenstoff, Kohlenchlorid und kleine Mengen von wahrscheinlich Trichlormethylschwefelchlorid erkannt werden. Es ist dadurch leicht erklärlich, dass bei Erhitzung von Schwefelkohlenstoff und Kohlenchlorid mit einander keine intermediären Producte entstehen können, was auch ein besonderer Versuch bestätigte.

Das Verhalten von Thiophosgen zum Schwefel. Chlorthiocarbonylschwefelchlorid, $\text{CClS} \cdot \text{SCI}$.

Erhitzt man Thiophosgen mit Schwefel im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 130—150°, so tritt eine Addition von Schwefel ein, es bildet sich Chlorthiocarbonylschwefelchlorid, eine Verbindung, welche zum Thiophosgen in demselben Verhältniss steht wie Trichlormethylschwefelchlorid zum Kohlenchlorid. Diese Verbindung wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt. Sie geht dabei bei etwa 140° über als ein gelbes Oel von milderem Geruch als Thiophosgen oder Trichlormethylschwefelchlorid.

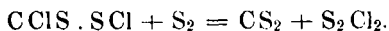
Das Verhalten von Chlorthiocarbonylschwefelchlorid zu Chlor.

Das Chlorthiocarbonylschwefelchlorid wird von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Chlorüberträger momentan angegriffen. Das Product ist Trichlormethylschwefelchlorid. Wahrscheinlich entsteht hierbei in erster Linie Thiophosgen

1. $\text{CClS} \cdot \text{SCl} + \text{Cl} = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SCl}$,
2. $\text{CCl}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3\text{SCl}$.

Das Verhalten von Chlorthiocarbonylschwefelchlorid zu Schwefel.

Werden diese Körper mit einander bei etwa 160° erhitzt, so sind die überwiegenden Reactionsproducte Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel



Die verschiedenen Reactionsstufen bei Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor.

Als solche Reactionsstufen sind mit Sicherheit Trichlormethylschwefelchlorid und Thiophosgen nachgewiesen. Es ist aber auch sehr wahrscheinlich, dass Chlorthiocarbonylschwefelchlorid ein solches Zwischenproduct ist. Da aber diese Verbindung, wie auch Thiophosgen von Chlor viel leichter angegriffen wird, als Schwefelkohlenstoff und Trichlormethylschwefelchlorid, so ist es leicht erklärlich, dass diese Verbindungen bei unvollständiger Chlorirung von Schwefelkohlenstoff nur in minimalen Quantitäten vorhanden sein können.

Die Chlorirung von Schwefelkohlenstoff geschieht somit sehr wahrscheinlich in folgenden vier Stufen:

1. $\text{CS}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CClS} \cdot \text{SCl}$.
2. $\text{CClS} \cdot \text{SCl} + \text{Cl} = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SCl}$.
3. $\text{CCl}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{SCl}$.
4. $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl} + \text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{SCl}$.

Bei der Ueberführung von Schwefelkohlenstoff in Kohlenchlorid durch Chlor tritt somit je zwei Mal Addition von Chlor ein unter Bildung von einem substituirten Schwefelchlorid und je zwei Mal Substitution von SCl gegen Cl.

Die Reactionsstufen bei Ueberführung von Kohlenchlorid in Schwefelkohlenstoff durch Schwefel.

Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Kohlenchlorid findet sich in der Literatur nur die schon erwähnte Notiz von Gustavson (loc. cit.), dass bei Erhitzung von Kohlenchlorid mit Schwefel auf 180 bis 200° unter anderen Producten Chlorschwefel und Thiocarbonylchlorid

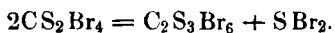
gebildet werden. Ich habe mehrmals diese Versuche wiederholt. Es zeigte sich, dass bei 180° gar keine Einwirkung stattfindet. Die Reactionstemperatur liegt bei etwa 220°. Die Reactionproducte waren oftmals nur Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, bisweilen konnten aber auch Spuren von Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid nachgewiesen werden. Vielleicht waren auch Spuren von Trichlormethylpolysulfiden vorhanden. Auf Grund von diesen Verhältnissen und den früher erwähnten Untersuchungen können folgende Reactionformeln ein wahrscheinlicher Ausdruck sein für den successiven Verlauf dieser Reaction:

1. $\text{CCl}_4 + \text{S} = \text{C Cl}_3 \text{S Cl}.$
2. $2 \text{C Cl}_3 \text{S Cl} + \text{S}_2 = \text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{S}_2 + \text{S}_2 \text{Cl}_2.$
3. $\text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{S}_2 + \text{S} = \text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{S}_3.$
4. $\text{C}_2 \text{Cl}_6 \text{S}_3 + \text{C Cl}_3 \text{S Cl} = \text{C S Cl}_2 + \text{S}.$
5. $\text{C S Cl}_2 + \text{S} = \text{C Cl S} . \text{S Cl}.$
6. $\text{C Cl S} . \text{S Cl} + \text{S}_2 = \text{C S}_2 + \text{S}_2 \text{Cl}_2.$

Einwirkung von Brom auf Schwefelkohlenstoff.

Nach Bolas und Groves¹⁾ wird Schwefelkohlenstoff von Brom bei Anwesenheit von Jod oder gewissen Metallen wie Antimon und Wismuth in Kohlenbromid übergeführt.

C. Hell und Fr. Urech²⁾ fanden, dass Brom und Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf einander einwirken. Es entsteht ein unkrystallisirbares Oel, nach den Verfassern wahrscheinlich nach der Formel CS_2Br_4 zusammengesetzt. Durch Einwirkung von Wasser auf diese hypothetische Verbindung wird Bromschwefel abgespalten und Perbrommethyltrisulfid gebildet nach der Formel



In Anbetracht der grossen Aehnlichkeit zwischen Chlor und Brom ist die Entstehung des Perbrommethyltrisulfids doch wahrscheinlicher in derselben Weise zu erklären, wie die der entsprechenden Chlorverbindung. Es scheint daher vielleicht richtiger, anzunehmen, dass der von Hell und Urech erhaltene ölförmige Körper aus einem Gemisch von Tribrommethylschwefelbromid und Bromschwefel bestand. Bei Behandlung dieses Körpers mit Wasser wurde der Bromschwefel unter Bildung von freiem Schwefel zersetzt und zugleich das Tribrommethylschwefelbromid von dem Schwefel in Perbrommethyltrisulfid übergeführt. Selbst habe ich noch keine Experimente hierüber ausgeführt, werde aber versuchen, diese Reaction näher zu verfolgen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 60.

²⁾ Diese Berichte XV, 273.