

im wesentlichen  $B_{10}(NH_2)_{13}H$  oder  $B_{10}(NH_2)_{12}^{36)}$  war, lassen sich aus den vorliegenden Versuchsdaten nicht ziehen. Die Fragen erschienen uns nicht so wichtig, daß sie eine Fortsetzung der mühsamen und kostspieligen Versuche rechtfertigten.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. und der Schering-Kahlbaum-A.-G. danken wir bestens für die Überlassung von flüssiger Luft und Ausgangsmaterial.

### 340. Alwin Meuwsen: Über das Thionitroso-sulfoniumchlorid, $(SN)_3S.Cl$ (Thiotriithiazylchlorid).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1932.)

Ein schon lange bekanntes, aber hinsichtlich seiner chemischen Natur noch immer ungeklärtes Derivat des Schwefelstickstoffs ist das von Demarçay<sup>1)</sup> entdeckte Thiotriithiazylchlorid,  $N_3S_4Cl$ . Behandelt man es mit konz. Salpeter- oder Schwefelsäure, so erhält man ein analog zusammengesetztes Nitrat und Bisulfat. Muthmann und Seitter<sup>2)</sup> erweiterten später noch die Reihe  $N_3S_4.X^{(1)}$  durch Herstellung eines Bromides, Jodides und Rhodanides.

Schon über die Darstellung des Grundkörpers dieser kleinen Verbindungsklasse, dem Thiotriithiazylchlorid, liegen einander widersprechende Angaben in der Literatur vor. Gemeinsam ist allen die Behandlung von Schwefelstickstoff mit Schwefelchlorür in der Wärme, wobei sich folgende Umsetzung abspielen soll:  $3 S_4N_4 + 2 S_2Cl_2 = 4 N_3S_4Cl$ . Die Nachprüfung der verschiedenen Einzelvorschriften ergab nun, daß keiner der früheren Forscher den Körper in reinem Zustande in den Händen gehabt haben konnte. Zu seiner Gewinnung muß reinster, im Hochvakuum sublimierter Schwefelstickstoff mit einer Lösung von überschüssigem, reinem Schwefelchlorür in Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit in der Wärme digeriert werden. Das sich dabei als unlöslich abscheidende Chlorid wird unter sorgfältigem Ausschluß von Luft-Feuchtigkeit mit Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen. So erhält man vollkommen reines Thiotriithiazylchlorid in einer Ausbeute von etwa 90%. Damit ist gleichzeitig die ohne Zahlen-Angabe von Demarçay dem Reaktionsverlauf zugrunde gelegte Gleichung verifiziert.

Auch durch Einwirkung von überschüssigem Thionylchlorid auf Schwefelstickstoff gewinnt man in noch ungeklärter Reaktion reines Thiotriithiazylchlorid in guter Ausbeute. Nur geringe Ausbeuten und immer unreine Körper bekommt man hingegen beim Behandeln von Schwefelstickstoff mit Acetylchlorid, obwohl Muthmann und Seitter auf diesem Wege das Chlorid in größter Reinheit erhalten haben wollen.

Reines Thiotriithiazylchlorid stellt ein fein-krystallines, lockeres, leuchtend gelbes Pulver dar, dessen Staub die Nasen-Schleimhäute stark reizt. An trockner Luft sehr beständig, verpufft es beim Erhitzen mit blauer

<sup>36)</sup> Dies wäre die vollständig aminierte  $B_{10}$ -Kette mit dreiwertigen B-Atomen; vergl.  $B_4(NH_2)_6$ . <sup>1)</sup> E. Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 1066 [1880].

<sup>2)</sup> W. Muthmann u. E. Seitter, B. **30**, 627 [1897].

Licht-Erscheinung unter Bildung eines roten Rauches. Vollkommen unlöslich ist das Chlorid in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Äther und Gasolin, auch in der Hitze; die meisten übrigen organischen Solvenzien zersetzen den Körper, besonders bei höherer Temperatur, langsam unter Rotfärbung des Lösungsmittels, so z. B. Chloroform, Benzol, Eisessig, Aceton und Pyridin. Löslich scheint das Chlorid hingegen in siedendem Thionylchlorid zu sein. Beim Behandeln mit trockenem Chlor in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension tritt weder in der Kälte noch in der Wärme, mit oder ohne Überträger (Jod), Reaktion ein. Auch kaltes Wasser wirkt zuerst nicht sichtbar ein; bald färbt sich jedoch die überstehende Flüssigkeit durch geringe Auflösung des Chlorids gelb, dann grün, und der noch ungelöste Bodenkörper wird rasch unter Zersetzung schwarz. Verd. Lauge löst mit gelber Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung farblos, wobei sämtlicher Stickstoff als Ammoniak entweicht. Ebenso lösen verdünnte (2-n.) Mineralsäuren, alsbald tritt jedoch Zersetzung der gelben Flüssigkeiten unter Trübung und Schwefel-Abscheidung auf. Ungleich beständiger sind die mit konz. Säuren (Schwefelsäure, Überchlorsäure, Salpetersäure und Salzsäure) bei den ersten beiden unter Chlorwasserstoff-Entwicklung gewonnenen Lösungen, welche die Thio-trithiazylsalze  $N_3S_4.X$  der entsprechenden Säure enthalten.

Noch andere Bildungsweisen führen, wenn auch mit geringerer Ausbeute zu dem so beständigen Chlorid. Löst man Trithiazyltrichlorid,  $(NSCl)_3$ , das zweite und zugleich letzte Einwirkungsprodukt von Chlor auf Schwefelstickstoff<sup>3)</sup>, unter ganz behutsamem Erwärmen in überschüssigem Schwefelchlorür, so gewinnt man beim Erkalten hell rostbraune Krystalle von der Zusammensetzung  $N_2S_3Cl_2$ , ein Körper, den auch schon Demarçay<sup>4)</sup> in den Händen gehabt und als Thio-(2)-thiazyl-(2)-chlorid bezeichnet hat. Er ist nur ganz kurze Zeit haltbar und färbt sich auch unter vollkommenem Feuchtigkeits-Ausschluß schon nach wenigen Stunden dunkel. Beim gelinden Erhitzen verpufft er unter glänzender Licht-Erscheinung, Schwefel-Abscheidung und Schwefeldioxyd-Bildung. Leitet man in seine Tetrachlorkohlenstoff-Suspension trocknes Chlor ein, so erhält man das Trithiazyltrichlorid,  $(NSCl)_3$ , wieder zurück. Erhitzt man in gleichem Medium, jedoch bei Gegenwart von Schwefelchlorür, so resultiert reines Thio-trithiazylchlorid (1. Bildungsweise). Denselben Körper erhält man direkt durch längeres Erwärmen einer Lösung von (3)-Thiazyl-(3)-chlorid,  $(NSCl)_3$ , in Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefelchlorür (2. Bildungsweise).

Die Konstitution des von Demarçay entdeckten Körpers  $N_2S_3Cl_2$  ist gemäß seinem Verhalten wohl am einfachsten als Derivat des Schwefel(IV)-chlorids aufzufassen, in welchem zwei Chloratome durch ebensoviele einwertige Thiazyl-(SN)-gruppen ersetzt sind. Es ist ersichtlich, daß ein Körper von solcher Struktur bei alkalischer Verseifung seinen Gesamtstickstoff als Ammoniak abspalten und mit Chlor leicht in das noch unbekanntere monomere Thiazylchlorid,  $NSCl$ , übergehen muß:  $(NS)_2S_2Cl_2 + Cl_2 = NSCl + NS.SCl_2$ . Dieses polymerisiert sich dann zum bekannten (3)-Thiazyl-(3)-chlorid,  $(NSCl)_3$ . Das sich wohl ebenfalls bildende, aber noch nicht isolierte (1)-Thiazyl-schwefel-(3)-chlorid,  $NS.SCl_3$ , wird in Thiazylchlorid,

<sup>3)</sup> A. Meuwsen, B. 64, 2311 [1931].

<sup>4)</sup> E. Demarçay, Compt. rend. Acad. Sciences 92, 726 [1881].

$NSCl$ , und Schwefel(II)-chlorid zerfallen oder von neuem durch Chlor im gleichen Sinne gespalten werden.

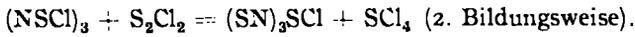
Auch die Darstellung des (2)-Thiazyl-schwefel-(2)-chlorids,  $(NS)_2SCl_2$ , aus (3)-Thiazyl-(3)-chlorid,  $(NSCl)_3$ , und Schwefelchlorür ist leicht zu erklären:  $(NSCl)_3 + S : SCl_2 = (NS)_2SCl_2 + NS.SCl_3$ . Der Sinn der Reaktion liegt wohl in dem Übergang des nach außen 1-wertigen Schwefels im Schwefelchlorür in 4-wertigen Schwefel.

In der Wärme erleidet das (2)-Thiazyl-schwefel-(2)-chlorid eine Disproportionierung seiner Chloratome und Thiazylgruppen, die zur Bildung des Thiotrithiazylchlorids führt:



Die Reaktion verläuft nur dann glatt, wenn Schwefelchlorür vorhanden ist. Es dient zum Abfangen des aus dem (1)-Thiazyl-schwefel-(3)-chlorid,  $(NS).SCl_3$ , unter Zerfall (s. oben) sich bildenden Thiazylchlorids,  $NSCl$ , das dann mit noch vorhandenem Schwefelchlorür von neuem reagieren kann.

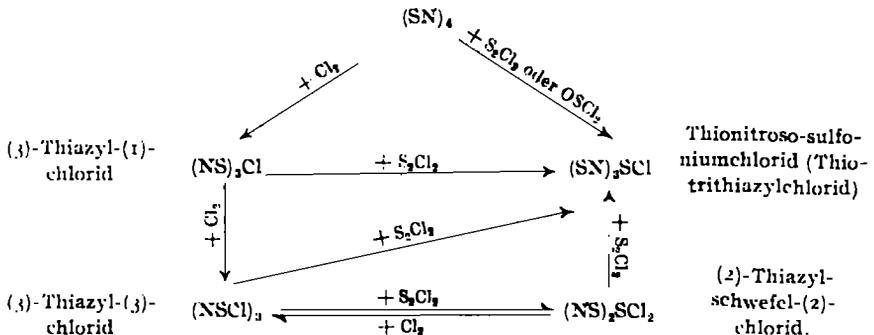
Nimmt man nun an, daß der hypothetische Körper, das (1)-Thiazyl-schwefel-(3)-chlorid,  $NS.SCl_3$ , außer dem erwähnten Zerfall noch folgende Dismutation erleidet:  $2Cl_3S.SN = Cl_2S(SN)_2 + SCl_3$ , so bekommt man durch Summation der letzten drei Gleichungen die Bildungs-Gleichung für das aus dem (3)-Thiazyl-(3)-chlorid und Schwefelchlorür als Endprodukt sich bildende Thiotrithiazylchlorid:



Die bei diesem Vorgang nur etwa 20-proz. Ausbeute an reinem Chlorid ist wohl in der Hauptsache auf eine noch ungeklärte Selbstzersetzung von kochenden Lösungen des (3)-Thiazyl-(3)-chlorids,  $(NSCl)_3$ , in Tetrachlor-kohlenstoff zurückzuführen.

Digiert man endlich das erste Einwirkungsprodukt von Chlor auf Schwefelstickstoff, das Trithiazylmonochlorid,  $(NS)_3Cl$ , mit überschüssigem Schwefelchlorür, so findet folgende Reaktion statt:  $(NS)_3Cl + S_2Cl_2 = (SN)_3SCl + SCl_2$ . Ihr Sinn ist in einer Schwefelung des Trithiazylmonochlorids zu suchen (3. Bildungsweise).

Zur besseren Übersicht seien die bisher gefundenen Darstellungs- und Bildungsweisen des Thiotrithiazylchlorids in folgendem Schema zusammengefaßt:



Für die Konstitution des Thiotri-thiazylchlorids selbst gelten ähnliche Überlegungen. Es darf durch die in früheren Mitteilungen<sup>5)</sup> dargelegten Gründe, sowie durch die röntgenographische Untersuchung von Jaeger und Zanstra<sup>6)</sup> als erwiesen gelten, daß sowohl im Schwefelstickstoff, als auch in dem mittels alkohol. Zinn(II)-chlorid-Lösung gewonnenen Tetrahydroschwefelstickstoff, (HSN)<sub>4</sub>, je vier Thiazyl-(SN)-gruppen vorhanden sind. Sogar beim Angriff der Chlor-Molekel auf den Schwefelstickstoff bleiben jene in den entstehenden Produkten (3)-Thiazyl-(1)-chlorid, (NS)<sub>3</sub>Cl, und (3)-Thiazyl-(3)-chlorid, (NSCl)<sub>3</sub>, erhalten. So ist der Schluß berechtigt, daß bei der Umsetzung des viel gelinder wirkenden Schwefelchlorürs mit Schwefelstickstoff es auch hier zu keiner Zerstörung der SN-Gruppen kommt, diese also im Thiotri-thiazylchlorid noch enthalten sind. Dieser Voraussage entspricht die völlige Entbindung des Stickstoffs als Ammoniak mit Lauge, wie im Schwefelstickstoff selbst; auch im Chlorid ist also keine N-N-Verknüpfung eingetreten. Mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung tritt keine Jod-Abscheidung ein — ein Zeichen, daß das Halogen am Schwefel gebunden blieb. Die Verbindung N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl besitzt also drei an ein zentrales Schwefelatom geknüpfte SN-Gruppen, das seinerseits noch ein Chloratom trägt.

Die Entstehung von N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.Cl aus dem cyclischen (NS)<sub>2</sub>Cl, und S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3. Bildungsweise) verläuft wie beim Schwefelstickstoff unter Aufspaltung des Thiazylringes in die einzelnen Thiazylgruppen und dann erst unter Addition dieser an den Schwefel des Schwefelchlorürs zum Thiotri-thiazylchlorid.

Da der Körper gegen Chlor vollkommen beständig ist, können die SN-Reste nicht mit ihrem Schwefel an das letzte, auch das Chlor tragende Schwefelatom, gebunden sein. Er enthält also keine mit Halogen im allgemeinen leicht reagierenden S-S-Ketten. Man muß daher annehmen, daß in der Verbindung die SN-Gruppen mit ihrem Stickstoff an das zentrale Schwefelatom geknüpft sind, so daß die -S<sup>(IV)</sup>:N-Gruppen eine einfache Umlagerung zu S<sup>(II)</sup>:N-, das sind Isothiazyl- oder Thionitrosogruppen, erfahren haben. Setzt man die Thiazylgruppe in Analogie mit dem Cyanrest, so entspricht der Isonitrilgruppe der Thionitroso- oder Isothiazyl-Rest. Berücksichtigt man endlich, daß in der Verbindung das Chlor mittels konz. Säuren leicht durch andere negative Reste austauschbar ist, so dürfte man den Grundkörper der Körperklasse N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>X<sup>(1)</sup> wohl besser als ein Thionitroso- oder Isothiazyl-sulfoniumchlorid ansprechen.

Die eingangs aufgestellte Reaktionsgleichung zu seiner Darstellung interpretiert sich endlich dahin, daß wiederum der gesamte Schwefel im Schwefelchlorür unter Zuhilfenahme des hier wie Chlor wirkenden Schwefelstickstoffs in den vierwertigen Zustand übergeht:  $2 S_2Cl_2 + 6 Cl_2 = 4 SCl_4$  und  $2 S_2Cl_2 + 3 (SN)_4 = 4 (SN)_3SCl$ . Wie bei der Chlor-Aufnahme verläuft auch hier der Vorgang über Zwischenkörper, von denen die Verbindungen (SN)<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als schwarzes Pulver mit grünem Metallglanz<sup>7)</sup> und (SN)<sub>4</sub>, 2S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als grüne Krystalle<sup>8)</sup> isoliert worden sind.

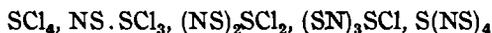
<sup>5)</sup> A. Meuwsen, B. 62, 1959 [1929].

<sup>6)</sup> F. M. Jaeger u. J. E. Zanstra, *Proced. chem. Soc. London* 34, 782 [1931].

<sup>7)</sup> E. Demarçay, *loc. cit.*

<sup>8)</sup> S. A. Wosniessenski, C. 1930, II 888.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man diesen bislang rätselhaften Grundkörper der Verbindungsklasse N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.X<sup>(I)</sup> als Zwischenglied der bis auf das zweite und fünfte Glied isolierten Reihe:



betrachten kann, mit dem Hinweis, daß man in ihm an Stelle der bisher nur bekannten Thiazyl-(-S<sup>(IV)</sup>);N)-Gruppen, ebensoviel ihr isomere Thionitroso-(S<sup>(II)</sup>:N-) Reste anzunehmen hat.

### Beschreibung der Versuche.

#### Schwefelstickstoff, (SN)<sub>4</sub>.

Apparatur: Ein etwa 15 cm breiter und 25 cm hoher, dünnwandiger Filtrierstutzen (ohne Ausguß) ist mit einer ungefähr 12 mm dicken, 4-fach durchbohrten Gummiplatte gut verschließbar. Durch die mittlere Bohrung läuft in einer Quecksilber-Dichtung ein von einem kräftigen Motor bewegter, starker Glasrührer, dessen Zickzack-Form eine innige Durchmischung der Reaktionsmasse, besonders an der Eintrittsstelle des Ammoniaks, gewährleistet. Das Gas wird durch eine unten 2 cm weite Röhre, die kurz über dem Rührer endigt, in die benzolische Schwefel(II)-chlorid-Lösung eingeleitet. Etwa nicht verbrauchte Gasmengen verlassen das Gefäß durch eine in einem Vorstoß untergebrachte, leicht auswechselbare Schicht Glaswolle, welche Flugstaub (hauptsächlich Ammoniumchlorid und fein verteilten Schwefel) zurückhält. Gegen feuchte Außenluft schützt hinreichend eine der Glaswolle vorgeschaltete Waschflasche mit trockenem Benzol, dessen jeweilige Niveaulöhe gleichzeitig auch den Fortgang der Reaktion beobachten läßt. In einer vierten Bohrung ist endlich eine gegen das Gefäßinnere verschlossene, nach außen jedoch offene, enge Röhre eingepaßt, die ein herausnehmbares, zur besseren Wärme-Übertragung in Benzol eingetauchtes Thermometer aufnimmt.

Das ganze Gefäß ruht fest, während der Umsetzung von Eisstücken umgeben, in einem etwa 10 l fassenden Emailtopf. Das zur Reaktion gelangende Ammoniak durchströmt zuerst eine Waschflasche mit 50-proz. Kalilauge, dann zwei etwa 60 cm lange mit geschmolzenen, festen Ätzkalistückchen gefüllte Röhren, tritt dann in einen etwa 1 l fassenden leeren Rundkolben ein und endlich durch das unten erweiterte Rohr in die benzolische Schwefel(II)-chlorid-Lösung. Zur besseren Regulierung der Umsetzung ist es notwendig, dem Ammoniak Stickstoff beimischen zu können, der, wie das Ammoniak einer Bombe entnommen wird, zuerst allein eine mit 50-proz. Lauge gefüllte Waschflasche passiert, dann aber gemeinsam mit dem Ammoniak die mit Ätzkali versehenen Trockenrohre durchströmt. Zur möglichst ungestört verlaufenden Umsetzung ist es erforderlich, den Glasrührer gut zu zentrieren und das ganze Rührsystem fest einzubauen.

Darstellung: Das notwendige Schwefel(II)-chlorid bereitet man stets frisch folgendermaßen: In eine 250 ccm fassende Waschflasche gibt man 100 ccm (= 171 g) Schwefelchlorür (Merck), setzt 1—2 ccm Zinn(IV)-chlorid hinzu und wägt das ganze verschlossen. Nun kühlt man gut mit einer Kältemischung und leitet bei möglichst tiefer Temperatur einen raschen Strom vollkommen trocknen Chlors solange ein, bis die Gewichts-Zunahme wenigstens 90 g beträgt. Die Anwesenheit des die Chlor-Aufnahme katalysierenden Zinn(IV)-chlorids ermöglicht es, die sich sonst auf viele Stunden hinziehende Darstellung des Schwefel(II)-chlorides bereits in etwa 1 Stde. zu bewältigen.

In das Reaktionsgefäß der vorher beschriebenen, fertig zusammengestellten Apparatur gibt man 2 l über Chlorcalcium getrocknetes Benzol. Dann fügt man rasch (am besten mittels Trichters durch die Austritts-Öffnung für die Gase), das bereitete Schwefelchlorid hinzu, setzt den Rührer in Gang, und kühlt durch eine Eis-Kochsalz-Mischung die benzolische Schwefel(II)-chlorid-Lösung auf etwa 5—10° unter Null. Nun erst läßt man langsam Ammoniak, gemengt mit viel Stickstoff, eintreten. Unter Bildung dichter Ammoniumchlorid-Nebel über der Flüssigkeit, die sich dabei dunkler färbt und allmählich mit festen Bestandteilen durchsetzt, vollzieht sich die Reaktion.

Zur Erzielung einer guten Schwefelstickstoff-Ausbeute ist es notwendig, ständig zu rühren und besonders in den ersten 4 Stdn. bei möglichst niedriger Temperatur (5—10°) zu arbeiten, was sich durch entsprechendes Abdrosseln des Ammoniak-Stromes ermöglichen läßt. Das Reaktionsgut nimmt eine braune bis schwarze Farbe an, und man kann nun, jedoch unter ständiger Beobachtung der Temperatur, den Ammoniak-Strom verstärken bzw. den Stickstoff nach und nach abdrosseln. Doch soll die Temperatur dabei nicht über 15°, auch nicht gegen Reaktions-Ende steigen. Es ist durchschnittlich nach etwa 15-stdg. Einleiten erreicht und macht sich durch die schön orangefarbene des Gefäß-Inhaltes kenntlich.

Diesen bringt man nunmehr auf eine Nutsche und befreit die feste, hauptsächlich Schwefel und Ammoniumchlorid enthaltende Reaktionsmasse möglichst rasch von der anhaftenden benzolischen Flüssigkeit. Man ergänzt sie mit neuem trockenem Benzol auf 2 l und kann sie nach abermaliger Schwefel(II)-chlorid-Zugabe sofort für eine nächste Schwefelstickstoff-Darstellung benutzen. Ist dies nicht erwünscht, so destilliert man  $\frac{3}{4}$  des Benzols ab. Beim Erkalten krystallisiert dann die Hauptmenge des Schwefelstickstoffs aus. Die dunkelbraun gefärbte Mutterlauge verwirft man.

Das feste, nur etwa 5% Schwefelstickstoff enthaltende Reaktionsgut (durchschnittlich 700 g) extrahiert man, gegen Luft-Feuchtigkeit, geschützt mit trockenem Benzol. Das Ende der Extraktion erkennt man an der nur noch hellgelben Farbe der ablaufenden Flüssigkeit. Schon während der Extraktion scheidet sich der in heißem Benzol auch nicht allzureichlich lösliche Schwefelstickstoff ab, dessen Krystallisation nach dem Erkalten ziemlich vollständig wird. Die Extraktions-Flüssigkeit verwendet man nicht ein zweites Mal, sondern destilliert wieder  $\frac{3}{4}$  ihres Anfangs-Volumens ab und läßt krystallisieren.

Die so gewonnenen, mehr oder weniger schwefel-haltigen Schwefelstickstoff-Mengen vereinigt man und schüttelt sie etwa 3-mal mit je 30—40 ccm eines Gemisches gleicher Volumina von absol. Alkohol und Schwefelkohlenstoff durch. Dabei geht sämtlicher Schwefel in Lösung, ohne daß nennenswerte Mengen Schwefelstickstoff verloren gehen. Das übrigbleibende Krystallpulver wäscht man mit absolutem Alkohol und Äther nach und trocknet rasch auf Filtrierpapier an einem warmen Orte.

Die Ausbeute an Schwefelstickstoff wechselt. Bei mehreren, aufeinanderfolgenden Darstellungen und bei möglichst rationeller Verarbeitung der jeweils anfallenden benzolischen Mutterlaugen erhält man im Mittel aus je 250 g frisch vorbereitetem Dichlorid 40—42 g Schwefelstickstoff. Ein Produkt ähnlicher Herstellungsart ist von früheren Forschern für fast alle präparativen Umsetzungen verwandt worden, ohne daß jedoch Angaben bezüglich seines Reinheitsgrades veröffentlicht worden sind. Die Untersuchung verschiedener Proben ergab, daß der wie oben dargestellte Schwefelstickstoff keinen freien Schwefel mehr beigemengt enthält und etwa 98-proz. ist.

Weitere Versuche zeigten nun, daß eine völlige Reindarstellung nur durch Sublimation im Hochvakuum<sup>9)</sup> möglich ist. Dazu gibt man etwa 5 g (98-proz.) Schwefelstickstoff in ein einseitig zugeschmolzenes, etwa 2 cm breites und 40 cm langes Rohr, in welches ein zweites, dünnes, an dem einen Ende etwas verjüngtes Glasrohr mit etwa 1—2 mm Zwischenraum hineinpaßt. In dieses schiebt man vorher einen 2—3 cm langen, dichten Propfen Glaswolle, setzt es in das Außenrohr ein und evakuiert mit einer Quecksilberdampfstrahl-Pumpe dauernd auf ungefähr 0.1 mm. Erhitzt man jetzt durch eine übergestreifte elektrische Heizmanschette gleichzeitig Schwefelstickstoff und Glaswolle auf höchstens 130°, so sammelt sich im Laufe von etwa 3 Stdn. der gesamte Schwefelstickstoff in Krystallen im nicht erwärmten Teil des eingeschobenen Rohres an. Als Rest verbleibt ein weißer, von der Glaswolle zurückgehaltener, amorpher Körper, während 90% des angewandten Schwefelstickstoffs in völlig reinem Zustande wiedergewonnen werden. Bei der ganzen

<sup>9)</sup> F. P. Burt u. F. L. Usher, *Proc. Roy. Soc.* 85, 82 [1911].

Darstellung und besonders bei der Entfernung des Schwefelstickstoffs aus dem dünnen Glasrohr mittels eines harten Holzstäbchens ist wegen der Explosivität der Substanz die nötige Vorsicht zu beobachten.

Zur Analyse wurde mit wenig konz. Lauge versetzt und zur Ermittlung des Stickstoffs das freiwerdende Ammoniak in  $n_{10}$ -Salzsäure aufgefangen. Für die Gehalts-Bestimmung des Schwefels oxydiert man eine gesonderte Probe der alkalischen Lösung durch 2—3-malige Zugabe von 1—2 ccm 30-proz. Perhydrol im Verlaufe von 2 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur, säuert endlich mit Salzsäure an — es darf nicht die geringste Trübung auftreten — und nimmt wie üblich die Bariumsulfat-Fällung vor.

0.1071 g Sbst.: 23.28 ccm  $n_{10}$ -HCl. — 0.1040 g Sbst.: 22.58 ccm  $n_{10}$ -HCl. —  
0.1285 g Sbst.: 0.6513 g BaSO<sub>4</sub>.  
(SN)<sub>4</sub>. Ber. S 69.59, N 30.41. Gef. S 69.61, N 30.45, 30.42.

### Thionitroso-sulfoniumchlorid, (SN)<sub>3</sub>S.Cl.

a) Aus Schwefelstickstoff und Schwefelchlorür: 2.5 g reiner Schwefelstickstoff werden unter 75 ccm (1-mal destilliertem) Tetrachlorkohlenstoff möglichst zerkleinert und 5 ccm im Vakuum destilliertes, reines Schwefelchlorür (d. i. ein etwa 6-facher Überschuß) zugegeben. Das ganze wird in einem 300 ccm Rundkolben mit eingeschlifftem Dimroth-Kühler und aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr auf dem Wasserbade erwärmt. Zuerst tritt teilweise Lösung des Schwefelstickstoffs ein, und mit zunehmender Erhitzung färbt sich die überstehende Flüssigkeit dunkelrot, bleibt jedoch klar. Erst beim beginnenden Sieden trübt sich die Lösung, und das gelbe Chlorid fällt aus. Man hält noch etwa 1 Stde. im gelinden Sieden und läßt dann erkalten. Nun wird die überstehende, noch viel Schwefelchlorür enthaltende Lösung mit trockenem Stickstoff in ein zweites Gefäß gedrückt, das Chlorid 4-mal mit je 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, ebenfalls unter strömendem Stickstoff, gut durchgeschüttelt und die jeweilige Waschflüssigkeit wiederum mit Stickstoff weggedrückt. Die im Rundkolben zurückbleibende, vom Tetrachlorkohlenstoff noch feuchte Substanz, trocknet man durch Evakuieren an der Wasserstrahl-Pumpe bei vorgelegtem Chlorcalcium-Rohr. Ausbeute: 3.3 g, d. s. 90% d. Th.

Der gesamte Stickstoff wird bei der alkalischen Verseifung als Ammoniak abgespalten und in  $n_{10}$ -Salzsäure aufgefangen. Zur Schwefel- und Chlor-Bestimmung wird eine gesonderte größere Probe in Alkali gelöst, die Lösung mehrmals auf dem Wasserbade mit 1—2 ccm 30-proz. Perhydrol versetzt und nach etwa 2 Stdn. mit Salzsäure zur Bariumsulfat-Fällung angesäuert. Für die Ermittlung des Halogens säuert man mit Salpetersäure an und titriert nach Volhard.

0.1417 g Sbst.: 20.59 ccm  $n_{10}$ -HCl. — 0.1081 g Sbst.: 0.4892 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1803 g Sbst.: 8.70 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.43, S 62.33, Cl 17.24. Gef. N 20.36, S 62.15, Cl 17.11.

b) Aus Schwefelstickstoff und Thionylchlorid: 1 g reiner Schwefelstickstoff wurde mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2 ccm mehrfach über Bienenwachs destilliertem<sup>10)</sup>, wasserhellem Thionylchlorid etwa 1½ Stdn. zu mäßigem Sieden auf dem Dampfbade gebracht. Das resultierende Chlorid wird, wie vorher beschrieben, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0.8 g, d. s. 73% des angewandten Schwefelstickstoffs.

0.1106 g Sbst.: 15.88 ccm  $n_{10}$ -HCl.

N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4. Gef. N 20.1.

<sup>10)</sup> H. Meyer u. K. Schlegl, Monatsh. Chem. 34, 561 [1913].

Die Ausbeute läßt sich noch erhöhen, wenn man mit noch größerem Thionylchlorid-Überschuß ohne Tetrachlorkohlenstoff mäßig erhitzt. Auf 1 g Schwefelstickstoff wurden 10 g (= 6 ccm) Thionylchlorid verwandt und zusammen nur  $\frac{1}{2}$  Stde. gelinde erwärmt. Ausbeute 1 g, d. s. 91%.

0.1950 g Sbst.: 27.88 ccm  $n_{10}$ -HCl. — 0.2277 g Sbst.: 11.0 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4, Cl 17.3. Gef. N 20.0, Cl 17.1.

c) Schwefelstickstoff und Acetylchlorid: Gemäß den Angaben von Muthmann und Seitter wurden 2.5 g Schwefelstickstoff (98-proz.) mit 10 g Acetylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt unter den vorher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln mit 5-mal 10 ccm Chloroform gewaschen und getrocknet. Es verblieben 1 g (d. s. 36% Ausbeute) eines gelbbraunen, statt leuchtend gelben Körpers, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2060 g Sbst.: 32.13  $n_{10}$ -HCl. — 0.1365 g g Sbst.: 5.95 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4, Cl 17.3. Gef. N 21.9, Cl 15.5.

In einem zweiten Versuche wurde mit den gleichen Mengen, jedoch reinstem Schwefelstickstoff und frisch destilliertem Acetylchlorid gearbeitet. Bei beginnendem Erwärmen trat diesmal eine heftige Einwirkung des Säurechlorids auf den Schwefelstickstoff ein, der im ganzen Reaktionsgefäß umherschleudert wurde. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Digerieren waren noch Schwefelstickstoff-Krystalle mit bloßem Auge sichtbar, so daß die Substanz einer nochmaligen Behandlung mit 10 g frischem Acetylchlorid unterworfen wurde. Nach neuerlichem Entfernen des überschüssigen Essigsäurechlorides mit Tetrachlorkohlenstoff konnten wiederum nicht mehr als 1 g einer ockerfarbenen, nunmehr anscheinend homogenen Substanz gewonnen werden.

0.2310 g Sbst.: 31.95 ccm  $n_{10}$ -HCl.  
N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4. Gef. N 19.4.

Auch bei Behandlung von 1 g reinstem Schwefelstickstoff mit viel überschüssigem (25 g) Acetylchlorid wurde nur wenig unreine Substanz erhalten.

## (2)-Thiazyl-schwefel-(2)-chlorid, (NS)<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub>.

3 g reines, umkrystallisiertes trimeres Thiazylchlorid, (NSCl)<sub>3</sub>, werden mit 6 ccm im Vakuum destilliertem Schwefelchlorür bedeckt und, gegen Feuchtigkeit geschützt, solange ganz gelinde erwärmt, bis eben die Krystalle gelöst sind. Die vollkommen klare Lösung, die nicht getrübt sein darf, wird 2—3 Stdn. zur Krystallisation sich selbst überlassen. Zur Vervollständigung der Abscheidung setzt man dann 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zu und läßt noch  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen. Dann befreit man die Krystalle im trocknen Stickstoffstrom, wie früher<sup>11)</sup> beschrieben, von der Mutterlauge, wäscht mit 4-mal 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff nach und verdampft diesen endlich bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe. Ausbeute: 1 g, d. s. 40%.

Die Analyse geschah ganz ähnlich wie diejenige des Trithiazyltrichlorids.

0.2122 g Sbst.: 21.96 ccm  $n_{10}$ -HCl. — 0.1852 g Sbst.: 18.66 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg.  
— 0.1109 g Sbst.: 0.3943 g BaSO<sub>4</sub>.

N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 14.4, S 49.2, Cl 36.4 Gef. N 14.5, S 48.8, Cl 35.7.

<sup>11)</sup> A. Meuwsen, B. 64, 2311 [1931].

Umwandlung des (NS)<sub>2</sub>SCl<sub>2</sub> in (SN)<sub>3</sub>SCl.

0.4 g frisch dargestelltes (2)-Thiazyl-schwefel-(2)-chlorid wurden mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 1 ccm reinem Schwefelchlorür 3 Stdn. auf dem Wasserbade zu gelindem Sieden erhitzt. Man erhält etwa 0.2 g reines Thionitroso-sulfoniumchlorid.

o.1372 g Subst.: 19.78 ccm  $n_{10}^2$ -HCl.

N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4. Gef. N 20.2.

(3)-Thiazyl-(1)-chlorid, (NS)<sub>3</sub>Cl.

Nach den Angaben von Demarçay sollte man diese Verbindung durch einfaches Eintragen von stöchiometrischen Mengen von Schwefelstickstoff in eine warme Lösung seines Chlorides (NSCl)<sub>3</sub> in Chloroform erhalten. Bei genügenden Mengen Solvens löse sich der Schwefelstickstoff in der Wärme leicht, und die Lösung ließe beim Abkühlen schöne, kupferrote Nadeln obiger Zusammensetzung fallen.

Beim Nacharbeiten dieser kargen Vorschrift zeigte es sich, daß die Bildung der Verbindung außer dem Vorhandensein der vorgenannten Komponenten auch die Gegenwart von freiem Chlor erheischt. Diese sprengt zunächst die Schwefelstickstoff-Molekel unter teilweiser Chlorierung: (SN)<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> = (NSCl)<sub>2</sub> + (SN)<sub>2</sub>. Das dimere, noch unbekanntes Chlorid reagiert nun weiter mit noch vorhandenem Schwefelstickstoff: (SN)<sub>4</sub> + (NSCl)<sub>2</sub> = 2 (NS)<sub>3</sub>Cl, und der ebenso hypothetische dimolekulare Schwefelstickstoff wird wohl von dem von Anfang an zugegebenen (3)-Thiazyl-(3)-chlorid, (NSCl)<sub>3</sub>, chloriert, worauf sich endlich die zweite Teilreaktion nochmals abspielt: (SN)<sub>2</sub> + (NSCl)<sub>3</sub> = (NSCl)<sub>2</sub> + (NS)<sub>3</sub>Cl, (SN)<sub>4</sub> + (NSCl)<sub>2</sub> = 2 (NS)<sub>3</sub>Cl. Die Gesamtreaktion lautet sodann: 3 (SN)<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub> + (NSCl)<sub>3</sub> = 5 (NS)<sub>3</sub>Cl.

Für die Möglichkeit dieses Ablaufs über die eben formulierten, wohl sehr kurzlebigen, dimeren Körper spricht die Sprengung der Schwefelstickstoff-Molekel mit Äthylmagnesiumbromid, die schon früher zur Isolierung der recht unbeständigen Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> führte<sup>12)</sup>, und nicht zuletzt die von Jaeger und Zandstra<sup>13)</sup> durchgeführte röntgenographische Untersuchung des Schwefelstickstoffs und seines Hydroderivates (HSN)<sub>4</sub>. Sie ergab, daß in beiden Verbindungen die einzelnen Schwefel- und Stickstoff-Atome alternierend zu je 2 kleineren Verbänden (SN)<sub>2</sub> zusammengeschlossen sind.

Trotz dieses Einblicks in den Reaktions-Mechanismus blieb sehr vielen Versuchen, das (3)-Thiazyl-(1)-chlorid, (NS)<sub>3</sub>Cl, kristallisiert zu erhalten, der Erfolg versagt. Immer entstanden nur blutrote Lösungen, die auch bei vorsichtigem Eindampfen im Vakuum wieder Schwefelstickstoff und (3)-Thiazyl-(3)-chlorid, (NSCl)<sub>3</sub>, zurücklieferten. Nur in einem einzigen Falle gelang es, geringe Mengen des Monochlorides in fester Form zu erhalten, die zur Ermittlung der Formel und seiner wichtigsten Eigenschaften ausreichten. Wenn auch das zur Darstellung benutzte Verfahren trotz vieler Mühe nicht mehr reproduziert werden konnte, so sei es doch angegeben: 1 g Schwefelstickstoff (98-proz.) wurde in 16 ccm Chloroform eingetragen und, vor Feuchtigkeit geschützt, trocknes Chlor (etwa 5 Min.) bis zur Lösung des Schwefelstickstoffs eingeleitet. Zu der (von weißen Flocken durchsetzten)

<sup>12)</sup> A. Meuwsen, B. 64, 2301 [1931].

<sup>13)</sup> F. M. Jaeger u. J. E. Zandstra, loc. cit.

Lösung wurden neuerdings 2 g Schwefelstickstoff gegeben und sehr gelinde erwärmt. Plötzlich trat intensive Rotfärbung ein, doch ging ein kleiner Teil des Schwefelstickstoffs auch nach neuerlichem Zusatz von 6 ccm Chloroform nicht völlig in Lösung. Es wurde durch Glaswolle im trocknen Stickstoff-Strom filtriert und stehen gelassen. Nach 4 Tagen hatte sich ein ziegelrotes Krystallpulver abgeschieden, das, vor Feuchtigkeit geschützt, mit 3-mal 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, aufbewahrt und analysiert wurde. Ausbeute etwa 1 g.

0.1208 g Sbst.: 7.0 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>-Lösg. — 0.1432 g Sbst.: 24.0 ccm  $n_{10}$ -HCl.  
— 0.1135 g Sbst.: 0.4532 g BaSO<sub>4</sub>.

(NS)<sub>3</sub>Cl. Ber. N 24.2, S 55.4, Cl 20.4. Gef. N 23.5, S 54.8, Cl 20.5.

Der Körper bildet schön ziegelrote Krystalle, ist in den üblichen organischen Solvenzien nahezu, in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff vollkommen unlöslich. Mit Wasser oder Lauge reagiert er sehr heftig, mit 2-n. Schwefelsäure verläuft die Zersetzung langsam. Konz. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen unter Chlorwasserstoff-Entwicklung. Beim Erhitzen für sich schmilzt er zunächst unter Gasentwicklung, plötzlich verpufft er unter glänzend blauer Licht-Erscheinung unter Ausstoßen eines rotvioletten Dampfes und unter Hinterlassung kleiner Mengen eines gelben Rückstandes. Die tiefroten Lösungen des Monochlorids in Chloroform geben bei weiterem Chlor-Einleiten (3)-Thiazyl-(3)-chlorid, (NSCl)<sub>3</sub>, das auskrystallisiert.

#### Überführung des (NS)<sub>3</sub>Cl in (SN)<sub>3</sub>S.Cl.

Etwa 0.2 g rotes Monochlorid wurden mit 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2 ccm reinem Schwefelchlorür versetzt und auf dem Wasserbade 1½ Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. Es hinterblieb ein rein gelber Körper, der sich als Thionitroso-sulfoniumchlorid erwies.

0.1276 g Sbst.: 18.75 ccm  $n_{10}$ -HCl.

N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4. Gef. N 20.6.

#### Bildung des (SN)<sub>3</sub>S.Cl aus (NSCl)<sub>3</sub>.

0.8 g frisch bereitetes (3)-Thiazyl-(3)-chlorid wurden mit 2 ccm Schwefelchlorür und 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff etwa 2 Stdn. auf dem Dampfbade digeriert. Die anfangs rein grüne Lösung war am Reaktions-Ende rot geworden. Statt der berechneten Menge von 0.6 g wurden nur 0.1 g Thionitroso-sulfoniumchlorid gewonnen.

0.0575 g Sbst.: 8.25 ccm  $n_{10}$ -HCl.

N<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl. Ber. N 20.4. Gef. N 20.1.

Auch diese Arbeit erfreute sich der Zuwendung von Mitteln durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, wofür ich meinen verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringe.