

## 254. Gerhard Bähr und Gerhard Schleitzer: Beiträge zur Chemie des Schwefelkohlenstoffs und Selenkohlenstoffs, I. Mitteil.: Salze der Cyan-dithioameisensäure

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald]

(Eingegangen am 20. August 1955)

Schwefelkohlenstoff addiert in geeigneten Lösungsmitteln dissoziabile Cyanide zu Salzen der Cyan-dithioameisensäure,  $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{S})\text{SMe}$ . Nur in Dimethylformamid als Reaktionsmedium gelang die Isolierung der farbigen Cyan-dithioformiate von Natrium, Kalium, Thallium(I) und Tetraäthylammonium in analytisch definierter und kristallisierter Form – die beiden Alkalisalze kristallisieren mit Kristall-Dimethylformamid. Gemeinsam, wenn auch graduell verschieden, ist diesen Salzen die ungewöhnlich leichte Abgabe von elementarem Schwefel, die bisher auch der Isolierung reiner, monomerer Ester (als tiefrote Öle beobachtet) im Wege steht. Nach orientierenden Versuchen setzen sich Cyanide analog mit Selenkohlenstoff um, ebenso die den Cyaniden isosteren Monometallacylide,  $\text{MeC}\cdot\text{CH}$ , mit Schwefelkohlenstoff.

Anlaß zu den hiermit eingeleiteten Untersuchungen gab unsere Absicht, Cyan-thioformhydrazid,  $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{S})\text{NHNH}_2$ , darzustellen, das uns als Baustein für Komplexliganden vom Typ der „Thiazone“ interessiert<sup>1)</sup>. Hierzu benötigten wir Salze oder Ester der Cyan-dithioameisensäure, über die wir im Schrifttum gleichfalls keine Angaben fanden. Es schien am einfachsten, nach Art einer Cyanhydrinsynthese Alkalicyanid an eine Doppelbindung des Schwefelkohlenstoffs zu addieren, um die gesuchten Salze zu erhalten; tatsächlich gibt dieser mit Alkalicyaniden in homogener Phase, z.B. in Alkoholen, im Verlaufe von Tagen und Wochen, tiefrote Lösungen, die nach allem Cyan-dithioformiate enthalten. Allein deren Bildungsgeschwindigkeit wird in solchen Lösungsmitteln von der Geschwindigkeit unübersichtlicher Begleit- und Folgereaktionen<sup>2)</sup> erreicht, so daß uns trotz erheblicher Mühe die Isolierung definierter Salze so nicht gelingen wollte<sup>3)</sup>. Schließlich wurde das hierfür allein geeignete Reaktionsmedium im Dimethylformamid gefunden, worin die Anlagerung nicht nur überraschend schnell und somit ohne nennenswerte Nebenreaktionen verläuft, sondern das auch durch seine zu raschem Gitteraufbau führende Anlagerungstendenz<sup>4)</sup> die empfindlichen Alkali-cyan-dithioformiate zu stabilisieren vermag. Auf diese Weise erzielten wir Ausbeuten gegen 90 %, bezogen auf eingesetztes Cyanid.

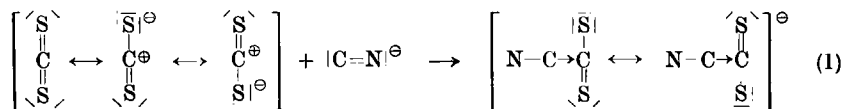
<sup>1)</sup> III. Mitteil. hierüber: G. Bähr u. E. Schleitzer, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 136 [1955]; IV. Mitteil.: G. Bähr u. G. Schleitzer, Z. anorg. allg. Chem. **280**, 161 [1955].

<sup>2)</sup> Nachweisen läßt sich die Bildung von Di- und Trithiocarbonat, auch Xanthogenat, unter Mitreaktion der Lösungsalkohole, ferner ist mit Spalt- und Polymerisationsreaktionen zu rechnen.

<sup>3)</sup> Wir führten Versuche aus mit folgenden Lösungsmitteln: Wasser; Wasser/Alkohol; reine Alkohole; Glykol, Glycerin (die KCN auffallend reichlich lösen), Pyridin, Acetonitril, Formamid, die alle wenig erfolgreich verliefen.

<sup>4)</sup> Man könnte es etwa der Bedeutung der Wassermolekeln für den Aufbau der Alaune usw. an die Seite stellen.

Die Umsetzung verläuft nur bei Anwendung dissoziabler Cyanide mit hinreichender Geschwindigkeit – Quecksilber(II)-cyanid reagiert praktisch nicht mit Schwefelkohlenstoff, ebensowenig gasförmiger Cyanwasserstoff. Das läßt uns den Ablauf der Reaktion so deuten, daß unter dem Einfluß des Kations eine C=S-Doppelbindung im Schwefelkohlenstoff polarisiert wird, wonach das Cyanidion die entstehende Oktettlücke am C-Atom auffüllt und das rote (mesomere) Anion der Cyan-dithioameisensäure resultiert:



In wasserhaltigen Medien wird das Cyanid nicht nur dissoziiert sondern auch hydrolysiert, und die hierbei auftretenden Hydroxylionen verursachen dann komplizierende Nebenreaktionen, z. B. Bildung von Trithiocarbonat.

### Alkali-cyan-dithioformiate

Eintreten und Fortschreiten der Umsetzung (1) zwischen Alkalicyanid und Schwefelkohlenstoff bemerkt man an der immer intensiver werdenden Rotfärbung der Lösungen, die auch zahlreichen bereits bekannten Dithiocarboxylaten eigentümlich ist<sup>5)</sup>. Besonders das gut lösliche Natriumcyanid setzt sich mit Schwefelkohlenstoff in Dimethylformamid ziemlich heftig unter Wärmeentwicklung um – viel gemäßiger reagiert Kaliumcyanid unter gleichen Umständen. Sowohl das Kalium- als auch das Natriumsalz kristallisieren mit 3 Moll. Dimethylformamid in farbenprächtigen, zentimeterlangen Nadeln, das Kaliumsalz ist ungemein hygroskopisch und zersetzlich, es zerfließt an der Luft sofort, im geschlossenen Gefäß im Laufe einiger Tage, das Natriumsalz erst nach Monaten. Außer in Wasser, worin baldige Zersetzung eintritt, und in Dimethylformamid lösen sich die Alkalisalze in Chloroform (auch hierin bald Zersetzung) und anderen organischen Solvenzien, nicht jedoch in Benzol, aliphatischen Kohlenwasserstoffen oder Tetrachlorkohlenstoff. Wäßrige und chloroformische Lösungen der Alkali-cyan-dithioformiate trüben sich bald unter Zersetzung (u. a. Schwefelabscheidung); frische Lösungen geben mit einer Reihe chalkophiler Schwermetallionen wie Ag<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup> tief farbige Fällungen (s. w. u.). Auch die festen Salze zersetzen sich mit der Zeit, sie sind nach längerem Aufbewahren nicht mehr klar in Wasser löslich, wie man auch in länger gestandenen Reaktionsansätzen beträchtliche Mengen an freiem Schwefel vorfindet. In eiskalter konz. Schwefelsäure lösen sie sich ohne Gasentwicklung mit tieferer Farbe.

### Tetraalkylammonium-cyan-dithioformiate

Wir haben Cyan-dithioformiate des Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniums dargestellt, aber nur das zweite eingehender untersucht, weil es wegen seiner relativen Schwerlöslichkeit, hohen Kristallisationstendenz und Beständigkeit am besten zur Charakterisierung der neuen Verbindungsreihe geeignet ist. Das Salz fällt auf Zusatz von Tetraäthylammoniumhydr-

<sup>5)</sup> Nicht allen! Befindet sich am doppeltgeschwefelten C-Atom kein C-Radikal, so ist das betreffende Alkali-dithiocarboxylat meist farblos, z. B. N<sub>3</sub>·C(S)SMe, R<sub>2</sub>N·C(S)SMe.

oxyd aus Reaktionsansätzen in braunen Prismen mit stahlblauem Oberflächenreflex; aus älteren Ansätzen fallen stickstoffärmere Produkte von ähnlichem Aussehen und Löslichkeitsverhalten mit, aus denen die Hauptverbindung durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/Acetonitril 4:1 isoliert wird. Eigenartig ist der Befund, daß bei Anwendung von Tetraäthylammoniumhalogeniden statt des Hydroxydes erst aus konzentrierten Lösungen Fällung erfolgt. Das Tetramethyl- und Tetrapropylammoniumsalz sind erheblich leichter löslich, auch sie sind braun. Manche Oxydationsmittel (Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat) machen aus Lösungen von  $[(C_2H_5)_4N]SC(S)CN$  Blausäure frei (Nachweis durch Geruch und als Silbercyanid).

### Schwermetallsalze

Quantitative Angaben machen wir vorerst nur über das Thallium(I)-cyan-dithioformiat, dessen Reindarstellung leicht gelingt, weil infolge der relativ guten Löslichkeit von Thallium(I)-cyanid auch etwaige kleine Cyanidgehalte des Fällungsmittels nicht stören. Das Salz  $TlSC(S)CN$  fällt beim Vereinigen der Lösungen von Thallium(I)-perchlorat und Alkali-cyan-dithioformiat in Dimethylformamid, oder aus wäßrigen Lösungen von Thallium(I)-sulfat und Alkali-cyan-dithioformiaten; es ist braun, kristallin und recht stabil, erst nach tagelanger Extraktion mit heißem Methanol wird Schwefel daraus abgespalten. Über andere Schwermetallsalze sollen zunächst nur qualitative Angaben folgen: Cyan-dithioformiate des Kupfers(II) und Silbers sind dunkelbraun, beim Schütteln des Fällungssystems mit Isobutylalkohol reichern sie sich in der Phasengrenze an, während das erdbeerrote Wismutsalz klar in Isobutylalkohol löslich ist. Auch Anzeichen für Acidokomplexbildung fanden sich: Bei Zusatz alkoholischer Silber- oder Kupfersalzlösungen zu Lösungen der Alkali-cyan-dithioformiate wird, solange diese im Überschuß vorliegen, die Mischung tief dunkelrotbraun, und erst nach Zusatz der Hauptmenge des Metallsalzes fallen die Cyan-dithioformiate aus, die wiederum in Alkali-cyan-dithioformiat-Lösungen löslich sind.

### Vorläufige Bemerkungen zur freien Cyan-dithioameisensäure und ihren Estern sowie weitere Befunde

Beim Versuch, durch Ansäuern roter, wenige Tage alter Lösungen von Alkali-dithioformiaten in Dimethylformamid (Reaktionsansätzen) die zugrunde liegende Säure freizusetzen, erhält man amorphe, hellfarbigé, feste Produkte, die sich allerdings mit roter Farbe wieder in Alkalien lösen; aus solchen Lösungen fällt Tetraäthylammoniumhydroxyd wieder das Cyan-dithioformiat aus. Sind die tiefroten Lösungen der Alkali-cyan-dithioformiate in Dimethylformamid älter als ca. 14 Tage, so erhält man beim Ansäuern statt fester, hellfarbiger Produkte rote, ätherlösliche, leicht zersetzliche Öle, die auch gewonnen werden, wenn man Reaktionsansätze aus Alkalicyaniden und Schwefelkohlenstoff in anderen Lösungsmitteln, z.B. wäßrigem Alkohol, ansäuert. Auch die Esterbildung der Cyan-dithioameisensäure verläuft nicht glatt und muß im einzelnen noch untersucht werden. Festes Thallium(I)-cyan-dithioformiat reagiert zwar prompt schon in der Kälte mit Methyljodid unter Bildung von gelbem Thallium(I)-jodid und kräftiger Rotfärbung des überschüssigen Methyljodids. Bläst man das Methyljodid aus dem Filtrat unter mildesten Bedingungen mit Reinstickstoff ab, so hinterbleibt ein tiefrotes Öl, offenbar der Methylester, worin aber bereits Zersetzungsprodukte nachweisbar gelöst sind. Ganz entsprechend verlaufen Veresterungsversuche mit Äthyljodid,  $\alpha$ -Chlormethyl-

naphthalin und *p*-Brom-phenacylbromid; immerhin lassen unsere Befunde an den neben freiem Schwefel vorhandenen Zersetzungsprodukten – übrigens ausgezeichnet kristallisierenden, gelben Verbindungen – den Schluß zu, daß die roten Primärprodukte solcher Veresterungsansätze tatsächlich als die monomeren Ester der Cyan-dithioameisensäure anzusehen sind.

Es sei ferner erwähnt, daß in Dimethylformamid auch frisch hergestelltes Mononatriumacetylid mit Schwefelkohlenstoff ähnlich intensiv rote Lösungen gibt wie Cyanid, ebenso (bei tiefen Temperaturen) Natriumnitrit. Noch energischer als mit Schwefelkohlenstoff setzen sich Cyanide in Dimethylformamid mit Selenkohlenstoff zu tiefroten, kristallinen Verbindungen um – mit der Aufklärung all dieser Befunde befassen wir uns zur Zeit<sup>6)</sup>.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß die Cyan-dithioformiate hinsichtlich Bildungs- und Reaktionsweise keinerlei Analogien zu konstitutionsverwandten Verbindungen zeigen. Während von der (monomeren) Cyanameisensäure bisher wohl Ester, kaum aber Salze beschrieben wurden, sind hier gerade Salze beständig, nicht jedoch Ester; von der Chlor-dithioameisensäure wiederum sind rote, destillierbare (!) Ester<sup>7)</sup>, aber gleichfalls keine Salze beschrieben. Über die Natur der eigenartigen Zufallsprodukte der instabilen roten Primärestere der Cyan-dithioameisensäure werden wir in Kürze berichten.

### Beschreibung der Versuche

Ausgangsstoffe: Schwefelkohlenstoff wurde in bekannter Weise durch Behandeln mit Quecksilber und anschließende Fraktionierung gereinigt. Dimethylformamid trockneten wir in einer Umlauf-Destillationsapparatur<sup>8)</sup> einige Stunden im Vakuum. Natrium- und Kaliumcyanid kamen in Form reiner Handelsprodukte zur Verwendung, die über Diphosphorpentoxyd aufbewahrt wurden.

1. Natrium-cyan-dithioformiat · 3 Dimethylformamid: 4.9 g feingepulvertes, trockenes Natriumcyanid werden in einem 100-ccm-Dreihals-Schliffkolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter in 30 ccm Dimethylformamid aufgeschlämmt. Man gibt unter kräftigem Rühren innerhalb etwa 10 Min. die äquivalente Menge (7.6 g) Schwefelkohlenstoff zu und kühlt dabei den Kolben mit kaltem Wasser. Dann wird die Kühlung entfernt und noch 30 Min. kräftig gerührt. Der zu einer tiefrotbraunen Kristallmasse erstarrende Kolbeninhalt wird mit Isobutylalkohol auf ca. 100 ccm aufgefüllt und allmählich erwärmt, bis sich alles Natrium-cyan-dithioformiat gelöst hat. Die noch heiße Lösung wird von wenig nicht umgesetztem Natriumcyanid abfiltriert und das nach Abkühlen des Filtrates (Eis/Salzsäure-Kältebad) auskristallisierende Natriumsalz<sup>9)</sup> isoliert und mit Äther gewaschen; es kann erneut aus Isobutylalkohol unter Zugabe von Äther (1:1) umkristallisiert werden. Bei kurzem Liegenlassen des Präparates an der Luft verfliegen die Ätherreste, man trocknet zuletzt über Diphosphorpentoxyd. Bei längerem Liegen an der Luft tritt Zersetzung ein, im Vak.-Exsiccator verliert das Salz an Gewicht. In gut schließendem Gefäß kühl aufbewahrt, hält es sich mehrere Wochen. Ausb. 29 bis 31 g, entspr. 90% d. Theorie.

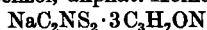
<sup>6)</sup> Beiläufig sei bemerkt, daß sich freier Schwefel oberhalb seines Schmp. mit blaugrüner Farbe in Dimethylformamid in gewissem Umfange löst – eine ähnliche Beobachtung mit Formamid als Lösungsmittel teilte kürzlich F. Kirchhof, Chemiker-Ztg. 78, 434 [1955], mit.

<sup>7)</sup> J. Houben u. K. M. L. Schultze, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 3226 [1911].

<sup>8)</sup> R. Schupp u. R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52, 59 [1948].

<sup>9)</sup> Die Lösung neigt sehr zu Unterkühlung und erstarrt dann nach Animpfen völlig in prächtig schimmernden, großen Nadeln.

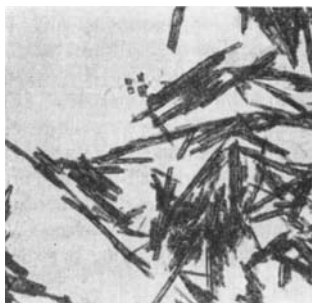
Wohlausgebildete, je nach Dicke strohgelbe bis tief-dunkelbraunrote Prismen mit starkem Oberflächenlanz, vergl. Abbild. 1. Leicht löslich in Wasser (alsbald Zersetz.), Alkoholen, Aceton, Chloroform, Acetonitril, mäßig löslich in Dioxan, Äther, unlöslich in Benzol, aliph. Kohlenwasserstoffen und Tetrachlorkohlenstoff.



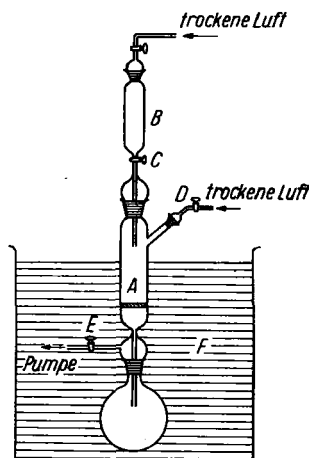
(344.5) Ber. C 38.35 H 6.15 N 16.27 S 18.62 Na 6.68  
Gef. C 38.46, 38.54 H 6.11 N 16.40, 16.45 S 18.69, 18.46 Na 6.77, 6.56

Natrium wurde nach Aufschluß der Einwaage im Quarzkölbchen mit konz. Ammoniak und 30-proz. Wasserstoffperoxyd und Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat bestimmt. Bei der Schwefelbestimmung nach Carius ist die Einwaage wegen der heftigen Reaktion in kleinen Reagenzgläsern einzuführen.

2. Kalium-cyan-dithioformiat · 3 Dimethylformamid: Die Präparation dieses hochempfindlichen Salzes erforderte besondere Maßnahmen. Zu einer Suspension von 6.6 g Kaliumcyanid in 25 ccm Dimethylformamid gibt man 8 g (etwas mehr als die berechnete Menge) Schwefelkohlenstoff. Man erhitzt etwa 1.5 Stdn. unter kräftigem Rühren auf 60–70°, trennt das intensiv rotbraune Reaktionsgut von nicht umgesetztem Kaliumcyanid, kühlt im Eis/Salzsäurebad auf etwa –20° ab und bringt durch Zugabe von Isobutylalkohol und Äther das Kalium-cyan-dithioformiat zur Kristallisation. Die Isolierung der Kristalle, die an Luft unter Zersetzung zerfließen, wird in einer Apparatur nach Abbild. 2 durchgeführt. Man gießt die Lösung mit dem Kristallisat in die Schliff-Fritte A, setzt Scheidetrichter B mit der Waschflüssigkeit (Pentan) auf und saugt die



Abbild. 1. Natrium-cyan-dithioformiat · 3 Dimethylformamid. ~12fach



Abbild. 2. Apparatur zur Isolierung von Kalium-cyan-dithioformiat · 3 Dimethylformamid; A Schliff-Fritte; B Scheidetrichter; C, D, E Hähne; F Kühlbad

Kristalle bei geöffneten Hähnen D und E (Hahn C geschlossen) ab. Nach Druckausgleich wird Hahn C geöffnet, D geschlossen und 2–3 mal mit gut gekühltem (!) Pentan nachgewaschen. Zur Entfernung der Hauptmenge anhaftenden Pentans wird ein trockener Luftstrom kurze Zeit durchgesaugt, dann kommt die Apparatur aus dem Kühlbad<sup>10)</sup> und wird abgetrocknet. Die Fritte mit den Kristallen gibt man möglichst schnell in einen geräumigen Exsiccator über Diphosphorpentoxyd. Zum Trocknen des Luftstromes dienen je zwei Türme bzw. Waschflaschen mit Calciumchlorid, Schwefelsäure und Diphosphorpentoxyd, an die sich als Vorratsgefäße für die getrocknete Luft drei Woulffsche Flaschen, die etwas Diphosphorpentoxyd enthalten, anschließen.

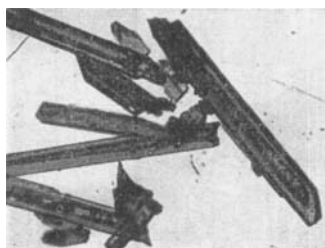
<sup>10)</sup> Um vorzeitiges Zerfließen des Kaliumsalzes zu verhindern, befindet sich die ganze Apparatur während des Absaugens in einem Gefäß mit eiskühlem Wasser.

Goldgelbe, stäbchenförmige Kristalle, die an Luft sofort unter Braunfärbung zerfließen und sich i. Vak. unter Gewichtsverlust zersetzen; im geschlossenen Röhrchen erhitzt, tritt wenig oberhalb 30° Zersetzung ein. Das Löslichkeitsverhalten entspricht dem des Natriumsalzes. Wegen der raschen Veränderlichkeit der Verbindung führten wir nur Kalium- und Schwefelbestimmungen aus; die Analysen sind 36–48 Stdn. nach der Isolierung durchzuführen (die Proben sind dann geruchlos, also pentanfrei).

$KC_2NS_2 \cdot 3C_3H_7ON$ (360.6)	Ber. S 17.78	K 10.84
	Gef. S 17.68, 17.71	K 10.77, 10.63
$KC_2NS_2 \cdot 2C_3H_7ON$ (287.5)	Ber. S 22.31	K 13.60
$KC_2NS_2 \cdot 4C_3H_7ON$ (433.7)	Ber. S 14.79	K 9.01

### 3. Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiat

a) Darstellung der alkohol. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung<sup>11</sup>): Um Äthyljodid und Silberoxyd einzusparen, eignet sich folgende Vorschrift. Äquimolare Mengen von über Kaliumhydroxyd getrocknetem Triäthylamin und trockenem Äthylbromid werden einige Tage unter Rückfluß erhitzt, das Tetraäthylammoniumbromid am folgenden Tage isoliert und aus wenig Alkohol unter Zugabe von Äther umkristallisiert. Man löst das Bromid in möglichst wenig Alkohol, versetzt mit der äquivalenten Menge alkohol. Kaliumhydroxydlösung und filtriert ausgeschiedenes Kaliumbromid nach mehrstündigem Stehenlassen unter Ausschluß von Kohlendioxyd ab<sup>12</sup>).



Abbild. 3. Tetraäthylammonium-cyan-dithioformiat. ~12fach

b) Darstellung des Tetraäthylammoniumsalzes: Zur Lösung von 34 g Natriumsalz (s. oben 1.) in etwa 45 ccm Methanol tropft man unter Schütteln etwas mehr als die berechnete Menge klare äthanol. Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd, die zweckmäßig mit ca.  $\frac{1}{5}$  ihres Volumens Wasser verdünnt wird. Die Lösung wird einige Zeit in Eis/Salzsäure-Kältemischung abgekühlt, der krist. Niederschlag abgesaugt, mit wenig eiskaltem Methanol und Äther gewaschen. Man kristallisiert aus Benzol/Acetonitril 4:1 um und erhält gut ausgebildete braune stäbchenförmige

Kristalle mit stahlfarbenem Reflex. Die Kristallform zeigt Abbild. 3. Trocknen i. Vak. über Diphosphorpentoxyd und Paraffinschnitzeln. Ausb. ca. 85% d. Th., bezogen auf eingesetztes Natriumsalz.

$C_{10}H_{20}N_2S_2$ (232.4)	Ber. C 51.68	H 8.67	N 12.06	S 27.59
	Gef. C 51.58, 51.44	H 8.69, 8.63	N 12.04, 12.01	S 27.63, 27.63

### 4. Thallium(I)-cyan-dithioformiat

a) aus wäßriger Lösung: 5 g Thallium(I)-sulfat, gelöst in 200 ccm Wasser, gibt man unter kräftigem Schütteln unverzüglich in einem Guß zur Lösung von 3.4 g Natriumsalz (s. oben 1.). Der schwer filtrierbare braune Niederschlag wird sofort abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. über Diphosphorpentoxyd scharf getrocknet.

$TlC_2NS_2$ (306.5)	Ber. N 4.57	S 20.92	Tl 66.67	Gef. N 4.80	S 20.84	Tl 66.42
---------------------	-------------	---------	----------	-------------	---------	----------

b) aus Dimethylformamid-Lösung: 3 g Thallium(I)-perchlorat, gelöst in 10 ccm Dimethylformamid, gibt man zur Lösung von 3.4 g Natriumsalz (s. oben 1.) in 10 ccm Dimethylformamid, kühlt auf -20° und setzt nach einiger Zeit 20 ccm Methanol zu, läßt noch etwa 1 Stde. in der Kälte stehen, zentrifugiert den meist feinkristallinen Niederschlag ab, wäscht 2mal mit Methanol, 2mal mit Äther und trocknet im Vakuum.

<sup>11</sup>) Vergl. hierzu J. Walker u. J. Johnston, J. chem. Soc. [London] 1905, 957.

<sup>12</sup>) Die geringe, noch gelöst bleibende Menge Kaliumbromid stört bei der weiteren Umsetzung nicht.

Die Mutterlauge bleibt noch einige Stunden im Eisbad, wobei eine gröber kristalline Nachfällung einsetzt, die ebenfalls isoliert wird.

Das Thalliumsalz ist in siedendem Wasser, auch heißem Methanol wenig löslich, etwas reichlicher in Dimethylformamid, in sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Ausb.: Primärfällung knapp 2 g, Nachfällung etwa 0.7 g, insgesamt ca. 90% d. Theorie.

$\text{TiCl}_2\text{NS}_2$  (306.5) Ber. N 4.57 S 20.92 Ti 66.67  
Gef. N 4.71 S 20.84, 21.03 Ti 66.74, 66.57

Die Thalliumbestimmung erfolgte nach saurem Aufschluß mit konz. Schwefelsäure/Wasserstoffperoxyd im Kjeldahlkölbchen als Thallium(I)-chromat in schwach ammoniakalischer Lösung. Bei der Schwefelbestimmung nach Carius reagiert das Thalliumsalz mit der Salpetersäure unter Feuererscheinung. An der Verbindung durchgeführte Elementaranalysen (C,H,N) zeigten aus noch ungeklärten Gründen starke Streuungen der Werte.

## 255. Heiner Gutbier\*) und Heinz-Günther Plust: Über die Reaktion des Acetylchlorids mit Arsen(III)-oxyd und die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins

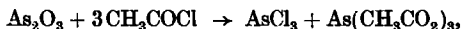
[Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke A.G. Erlangen]

(Eingegangen am 16. August 1955)

Durch massenspektrometrische Untersuchung ergibt sich, daß die Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zu Arsen(III)-chlorid, Arsentriacetat, Acetanhydrid und in geringem Ausmaß zu Acetato-arsendichlorid führt. Aus dem Arsentriacetat, dessen Pyrolyse ebenfalls massenspektrometrisch verfolgt wurde, entsteht in Gegenwart von Acetylchlorid, Aluminium(III)-chlorid und überschüssigem Arsen(III)-chlorid das Methylen-bis-dichlorarsin, dessen Bildungsmechanismus diskutiert wird. Für die Darstellung des Methylen-bis-dichlorarsins aus Arsentriacetat wird eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt.

Im Rahmen anderer Untersuchungen war es notwendig, den Ablauf der Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zu kennen.

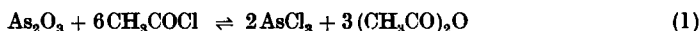
Über diese Reaktion sind in der Literatur nur widersprechende Angaben zu finden. So vermutete O. Pohl<sup>1)</sup> eine Umsetzung nach



wobei er das entstandene Arsentriacetat jedoch nicht nachweisen konnte. Er erhielt bei der Destillation lediglich As-haltige Zersetzungsprodukte. F. Popp<sup>2)</sup> hingegen formuliert den Reaktionsverlauf gemäß



wobei er als Nebenreaktion die Umsetzung



diskutiert. Da Popp die Reaktion des Arsen(III)-oxyds mit Acetylchlorid zur Darstellung des Methylen-bis-dichlorarsins verwendet, stört die Reaktion nach Gl. (1). Nach seinen Angaben gelingt es nun, diese auf Grund der Befunde von A. Adrianowsky<sup>3)</sup>

\*) Der massenspektrometrische Teil wurde von H. Gutbier bearbeitet.

<sup>1)</sup> Chem. Listy (tschech.) 1889, 174; Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 973 [1889].

<sup>2)</sup> Chem. Ber. 82, 152 [1949]. <sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 688 [1879].