

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Halle.

64) Ueber Chlorschwefelkohlenstoffe;

von *B. Rathke*.

(Eingelaufen den 31. März 1873.)

Die interessanten Reactionen, welche mit dem Phosgen theils ausgeführt sind, theils als wahrscheinlich realisirbar sich darbieten, lassen es in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, die entsprechende Schwefelverbindung, das Sulfocarbonylchlorid, durch ein Verfahren darstellen zu können, welches dasselbe in hinreichender Reinheit und Menge liefert. Es ist dieser Körper bisher nur einmal dargestellt worden, im Jahre 1845 von Kolbe, welcher ihn durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhielt. Hierbei entsteht er nun zwar in der That, wie sich aus der unten mitgetheilten Untersuchung ergeben wird, jedoch immer nur in außerordentlich geringer Quantität, und es ist nicht möglich, ihn von den weit überwiegenden Mengen von Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff zu trennen, mit welchen gemischt er auftritt. Das Präparat, für welches die Analyse die Zusammensetzung CSCI^2 ergab, war unzweifelhaft im Wesentlichen ein Gemisch gleicher Molecüle von CS^2 und CCl^4 ; es beweist dieses die Angabe Kolbe's, dafs es bei Behandlung mit Alkalien gespalten werde, indem CS^2 in Lösung gehe, während CCl_4 zurückbleibe; eine Zersetzung, welche mit den Anschauungen jener Zeit vereinbar schien, da man derartige Körper als gepaarte Verbindungen zu betrachten pflegte, in welchen den Paarlinigen eine gewisse Selbstständigkeit zukäme.

Da das erwähnte Verfahren, wie ich mich bald überzeugte, eine in keiner Weise befriedigende Ausbeute gab, so habe ich eine große Zahl von Versuchen ausgeführt, um auf anderen Wegen zu dem Sulfocarbonylchlorid zu gelangen. Da dieselben sämmtlich erfolglos waren, so beschränke ich mich auf einige kurze Notizen.

Ich kann zunächst die Angabe von Carius nicht bestätigen, nach welcher Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorid, in verschlossenen Röhren erhitzt, durch die Reaction $\text{CS}^2 + \text{PCl}^5 = \text{CSCl}^2 + \text{PSCl}^3$ den gewünschten Chlorschwefelkohlenstoff liefern sollen. Ich fand bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches stets, daß der Schwefelkohlenstoff, soweit er überhaupt eine Umsetzung erfuhr, in Chlorkohlenstoff CCl^4 verwandelt wurde. Niemals wurde auch nur die geringste Menge des, selbst in Spuren noch leicht nachzuweisenden, CSCl^2 erhalten. Eben so wenig bleibt die Einwirkung von Schwefelphosphor auf Chlorkohlenstoff bei dem CSCl^2 stehen; man erhält Schwefelkohlenstoff neben Phosphorsulfochlorid. Auch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Chlormetalle oder von Chlorkohlenstoff auf Schwefelmetalle in der Glühhitze führte nicht zum Ziele, wenn auch im letzteren Fall, z. B. bei Anwendung von Schwefelquecksilber, eine Einwirkung stattfand. Kohlenoxysulfid in verschlossenen Ballons mit Phosphorpentachlorid auf 100^0 und darüber erhitzt wurde nicht angegriffen.

Da diese und andere Versuche sich als vergeblich erwiesen, sah ich mich genöthigt, zu dem Kolbe'schen Verfahren zurückzukehren. Hierbei glückte es mir nun, in einer früher nicht beachteten Fraction des Chlorirungsproductes einen neuen Chlorschwefelkohlenstoff CSCl^4 aufzufinden, welcher sich leicht in großen Mengen gewinnen läßt und nicht nur selbst einiges Interesse bietet, sondern auch durch Chlorentziehung in das von Anfang gesuchte Sulfocarbonylchlorid ver-

wandelt werden kann. Es wurden ferner in dem Product der Einwirkung des Chlors auf Schwefelkohlenstoff noch zwei neue Chlorschwefelkohlenstoffe aufgefunden, von denen ebenfalls unten die Rede sein soll.

Ich brachte zunächst, wie Kolbe es gethan, den Schwefelkohlenstoff zu mit Salzsäure übergossenen Braunsteinstücken, welche sich in großen Kolben befanden (meist unter Zusatz von etwas Jod), liefs unter häufigem Umschütteln mehrere Wochen stehen und destillirte hierauf aus dem Sandbade. Das mit den Wasserdämpfen übergehende gelbe Oel wurde mit gepulvertem Kalk getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Nach einigen Fractionirungen sonderte sich dasselbe in drei Theile. Es wurde zunächst zwischen den Siedepunkten des Schwefelkohlenstoffs und des Chlorkohlenstoffs ein Gemisch dieser beiden Körper erhalten, welches durch eine geringe Quantität von Sulfocarbonylchlorid CSCl^2 (s. u.) rothgelb gefärbt war. Ihm folgte eine bei ca. 145 bis 150° siedende goldgelbe Flüssigkeit; endlich, mit dieser bereits in reichlicher Menge übergehend und nur schwierig davon trennbar, ein fester Körper von weißer Farbe, welcher sich zum großen Theil im Kühler in Krystallkrusten verdichtet: das Trichlorformensulfonchlorid CCl^3SO^2 , welches bei gleichem Verfahren von Kolbe aufgefunden und von ihm ausführlich beschrieben worden ist.

Das vor letzterem Körper auftretende gelbe Oel, welches von Kolbe ebenfalls bemerkt, aber nicht weiter berücksichtigt worden ist, bildete unter den von mir eingehaltenen Bedingungen weitaus das Hauptproduct. Es besitzt die Zusammensetzung CSCl^4 .

Die Darstellung dieses Körpers, von welchem ich mir größere Quantitäten zu verschaffen wünschte, ist bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens eine äußerst unbequeme,

da man Wochen lang warten muß und hierauf beim Adestilliren aus den mit Braunstein und Manganlauge gefüllten Kolben heftiges Stossen zu überwinden hat (eine mechanische Trennung des äußerst stark und unangenehm riechenden Körpers ist noch weit unerquicklicher). Zur Darstellung größerer Mengen empfiehlt es sich daher, ein etwas abgeändertes Verfahren einzuschlagen, welches freilich kein ganz reines Product liefert. Man leitet Chlorgas in trockenen Schwefelkohlenstoff, dem man ganz wenig Jod zugesetzt hat; ein Gramm auf ein halbes Kilo genügt bereits. Das Gas wird unmittelbar an der Eintrittsstelle vollständig absorbirt, so daß jodhaltiger Schwefelkohlenstoff wohl das beste Mittel sein möchte, um in den Laboratorien entweichendes Chlorgas, durch welches man nicht belästigt sein will, zu absorbiren. Wenn das Volumen der Flüssigkeit sich um ein Drittel vermehrt hat, unterbricht man die Operation, gießt in Wasser, um den Chlorschwefel zu zerstören, und vollendet dessen Zersetzung, indem man schließlic die Flüssigkeit, mit einer Wasserschicht bedeckt, während 2 bis 3 Stunden im Kochen erhält. Man colirt dann, um den ausgeschiedenen Schwefel zu entfernen, trennt vom Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade. Die übergehende Flüssigkeit besteht fast nur aus Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff und ist verhältnißmäßig wenig gefärbt. Die rückständige Flüssigkeit trocknet man durch Kalk oder Chlorcalcium und unterwirft sie der Destillation über freiem Feuer.

Bei diesem Verfahren der Anwendung *trockenen* Chlors wird die Bildung sauerstoffhaltiger Producte (Trichlorformensulfonchlorid) ganz ausgeschlossen. Dagegen stößt man auf andere Schwierigkeiten. Es gelang nämlich Anfangs nicht, ein selbst nur einigermaßen constant siedendes Product zu erhalten; wurde der etwa von 140° ab siedende Theil der Flüssigkeit nahezu vollkommen übergetrieben, wobei das Ther-

mometer bis zu 180° und darüber stieg, so begann das erhaltene Destillat schon bei 70° zu kochen; der Siedepunkt stieg wieder bis 180° , und die *zuletzt* übergehenden Antheile lieferten von Neuem leichtflüchtige Producte. Es war somit dem Hauptproducte (CSCI^4) ein schwerer flüchtiger Körper beigemischt, welcher unter theilweiser Zersetzung siedet, hierbei in niedrig siedende Flüssigkeiten sich spaltend. Es wurde daher die Destillation nur so lange fortgesetzt, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 175° zeigte, und das Destillat durch einige Fractionirungen gereinigt. (Hierbei wird auch das Jod entfernt, welches bei der Darstellung zugesetzt war, indem es sich in den um 100° herum siedenden Gemischen ansammelt.) Da hierbei durch Zersetzung der Verunreinigungen wieder Chlorschwefel entsteht, mafs man schliefslich zu dessen Zerstörung nochmals mit Wasser digeriren und von Neuem destilliren. Das auf diese Weise erhaltene Product ist zwar stets von einem geringeren Grade der Reinheit, als das nach der vorigen Darstellungsmethode gewonnene, doch siedet es immerhin innerhalb weniger Grade und genügt zu allen weiteren Versuchen. Aus 1 Kilogramm Schwefelkohlenstoff wurden 320 Gramm desselben erhalten.

Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Körper stellt eine hell goldgelbe Flüssigkeit dar von äufserst unangenehm und intensivem Geruch, Augen und Respirationsorgane stark angreifend. Der Siedepunkt des nach dem ersten Verfahren (durch Braunstein und Salzsäure) bereiteten Präparates wurde zu $146\frac{1}{2}^{\circ}$ bis 148° (corr.) gefunden, das specifische Gewicht zu 1,712 (bezogen auf Wasser von 0°) bei $12,8^{\circ}$ C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,3332 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,0766 CO^2 und 0,0025 H^2O .

0,4616 Grm. gaben 0,1037 CO^2 und 0,0038 H^2O .

0,5574 Grm. durch Salpetersäurehydrat bei 300° oxydirt gaben 0,6924 BaSO^4 .

0,3301 Grm. mit HNO^3 und AgNO^3 auf 300^0 erhitzt gaben 1,0113
AgCl.

0,2322 Grm. mit Kalk geglüht gaben 0,7121 AgCl.

	Gefunden					Berechnet für
						CSCI^4
C	6,27	6,12	—	—	—	6,45
S	—	—	17,05	—	—	17,20
Cl	—	—	—	75,78	75,84	76,35
H	0,08	0,09	—	—	—	0,00

(Der nach zwei verschiedenen Bestimmungsmethoden um etwa $\frac{1}{2}$ Procent zu niedrig gefundene Chlorgehalt deutet darauf hin, daß dem CSCI^4 noch etwas CSCI^4O^2 beigemischt war, welches zwar erst bei 170^0 siedet, sich aber bereits mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt und daher von einem bei 147^0 siedenden Körper wohl kaum wird vollkommen getrennt werden können.)

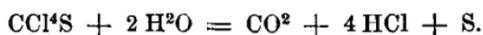
Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung CSCI^4 , welche keine andere Interpretation zuläßt, als die, welche durch die Formel $\text{CCl}^3 \cdot \text{SCl}$ ausgedrückt wird; sie kann als Methylmercaptan betrachtet werden, dessen gesammter Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, und ist demnach als *Perchlormethylmercaptan* zu bezeichnen. In Betreff der Eigenschaften dieses Körpers habe ich dem in einer vorläufigen Notiz bereits Mitgetheilten nur wenig hinzuzufügen.

Erhitzt man CSCI^4 in einem verschlossenen Rohr einige Stunden auf 200^0 , so wird es vollkommen zersetzt. Die Flüssigkeit erscheint zwar von unverändertem Aussehen, unterwirft man sie aber der Destillation, so geht mehr als die Hälfte bereits aus dem Wasserbade über; dieses Destillat besteht fast nur aus CCl^4 (und ist frei von CS^2). Der in der Retorte bleibende Rückstand enthält viel Chlorschwefel.

Wird CSCI^4 mit blanken Zinkspähnen auf 160^0 erhitzt, so scheiden sich ziemlich reichliche Mengen von Schwefel in Krystallen aus; es bildet sich Chlorzink; die restirende Flüssigkeit destillirt fast vollständig aus dem Wasserbade (unter Hinterlassung von etwas Chlorschwefel), besteht überwiegend

aus CCl^4 und enthält nur wenig CSCl^2 , dagegen auffallender Weise namhafte Mengen von CS^2 (durch Fällung von xanthogensaurem Kali nachgewiesen). Es scheint, als habe CSCl^2 im Augenblick seiner Entstehung sich in der Hitze, vielleicht unter der Einwirkung des Chlorzinks, in ein Gemenge von CS^2 und CCl^4 verwandelt.

Durch manche Agentien erfährt das CSCl^4 eine solche Zersetzung, dafs unter Ausscheidung des Schwefels Umsetzungsproducte des Chlorkohlenstoffs CCl^4 entstehen, und zwar mit viel gröfserer Leichtigkeit, als aus diesem selbst, welcher bekanntlich allen Reagentien gegenüber sehr beständig ist. Wird z. B. der Chlorschwefelkohlenstoff mit Wasser anhaltend auf 160° erhitzt, indem man das Rohr von Zeit zu Zeit öffnet, um die Gase entweichen zu lassen, so zerfällt er ganz glatt nach der Gleichung

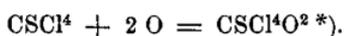


Da diese Umsetzung in geringem Mafse auch schon bei niederer Temperatur durch die Feuchtigkeit der Luft bewirkt wird, so mufs das Perchlormethylmercaptan in hermetisch verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Dieselbe Umsetzung erfährt dasselbe sogleich, unter lebhafter Erhitzung, durch Kalilauge. Im Wesentlichen gleich wirkt auch wässriges Ammoniak, nur wird der Schwefel von diesem nicht, wie vom Kali, gelöst, sondern als solcher ausgeschieden.

Daneben her geht aber noch eine andere Reaction; es bildet sich Schwefelcyanammonium und in sehr geringer Menge ein unlöslicher fester Körper, welcher nach Extrahiren des zugleich niedergefallenen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff als ein leichtes braungelbes Pulver zurückbleibt, das das Aussehen und alle Eigenschaften des Pseudoschwefelcyans besitzt; auch wurde der Kohlenstoffgehalt mit diesem nahe übereinstimmend gefunden.

Auch mit Anilin erzeugt das Perchlormethylmercaptan unter Ausscheiden des Schwefels dasselbe Product, wie CCl^4 , nämlich Triphenylguanidin. (Siehe die folgende Mittheilung.)

Durch Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 wird das Perchlormethylmercaptan bereits in der Kälte allmählig oxydirt und binnen 2 bis 3 Wochen in einen festen weissen Körper verwandelt, welcher durch Sublimation mit Wasserdämpfen gereinigt den Schmelzpunkt 135° und die sonstigen Eigenschaften des Trichlorformensulfonchlorids zeigt :

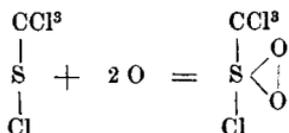


Wenn also letzterer Körper durch Einwirkung von Chlor und Wasser auf Schwefelkohlenstoff erzeugt wird, so entsteht er offenbar durch Oxydation aus dem zunächst gebildeten CSCl^4 .

Ueber das Product, in welches das Chlormethylmercaptan durch neutrales schwefligsaures Kali verwandelt wird, wurde in diesen Annalen bereits von Albrecht berichtet. Es entsteht das Salz $\text{C}(\text{SO}^3\text{K})^3 \cdot \text{SH}$ (methylmercaptantrisulfonsaures Kali).

Ein Austausch von Chlor gegen Cyan wurde vergeblich versucht. Als CSCl^4 mit trockenem Cyankalium zusammenge-

*) Diese Reaction scheint mir mit großer Bestimmtheit darauf hinzuweisen, daß im $\text{CCl}^3 \cdot \text{SO}^2\text{Cl}$, wie in dem $\text{CCl}^3 \cdot \text{SCl}$, ein Chloratom direct und nicht etwa durch Vermittelung von Sauerstoff an Schwefel gebunden ist, und daß, in Uebereinstimmung hiermit, in allen Sulfonsäuren das Hydroxyl am Schwefel haftet, welcher in denselben mindestens vierwerthig anzunehmen wäre. Nach dieser Vorstellung wurde obige Reaction durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Diese Anschauung von der Constitution der Sulfonsäuren stimmt auch zu allen sonst bekannten Thatsachen am Besten.

bracht wurde, fand sofort heftige Erhitzung und Verkohlung statt. Cyanquecksilber wurde in der Kälte nicht angegriffen; beim Erhitzen auf 150° trat Verkohlung ein und die Röhren explodirten.

Es wurde auch versucht, auf demselben Wege, wie das CSCl^4 , die entsprechende Bromverbindung darzustellen. Schwefelkohlenstoff wurde mit Brom und etwas Jod vermischt und mit Wasser bedeckt einige Monate stehen gelassen. Es hatte nur sehr geringe Einwirkung stattgefunden, doch liefs sich die Entstehung einer geringen Menge des gesuchten Körpers nachweisen. Derselbe blieb, nachdem Schwefelkohlenstoff und Brom aus dem Wasserbade abdestillirt waren, als eine gelbrothe Flüssigkeit von dem Geruch des CSCl^4 zurück, welche über 150° überging und auf schwefligsaures Kali noch heftiger als die Chlorverbindung einwirkte. Das resultirende Salz besafs die charakteristische Krystallform des methylmercaptantrisulfonsauren Kali's und den für dieses erforderlichen Gehalt an Kalium. Ich habe mich überzeugt, dafs das Nebenproduct Bromkalium war, also nicht etwa die Chlorverbindung CSCl^4 vorlag, welche einem etwaigen Chlorgehalt des angewandten Broms ihren Ursprung verdankte.

Aus dem Perchlormethylmercaptan kann durch Entziehung zweier Chloratome das Sulfocarbonylchlorid dargestellt werden. Diese Reaction ist so einfach nicht, wie sie auf den ersten Blick erscheint, insofern der Schwefel des $\text{CCl}^3 \cdot \text{SCl}$, welcher vorher nur mit einer Affinität am Kohlenstoff haftete, bei derselben in doppelte Bindung übergeführt wird, um die durch Ausscheiden des Chlors aufgehobene Sättigung wiederherzustellen. Dem entsprechend geht die Reaction auch keineswegs glatt vor sich, es treten vielmehr stets Nebenproducte auf, deren Trennung von dem Sulfocarbonylchlorid nicht ohne Schwierigkeit ist.

Das einzige Agens, welches sich zur Chlorentziehung eignet, ist pulverförmiges Silber, wie es durch Reduction von gefällttem Chlorsilber erhalten wird. Kupferpulver wirkt weniger gut, Quecksilber erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° und unter Bildung beträchtlicher Mengen von C^2Cl^6 . Phosphor löst sich in Chlormethylmercaptan nicht auf und reagirt erst bei einer dem Siedepunkt desselben nahe kommenden Temperatur, dann aber unter heftigem Aufschäumen und Ueberkochen der ganzen Flüssigkeit; amorpher Phosphor wirkt nur schwierig ein und das Product ist sehr unrein.

Trägt man Silberstaub in Perchlormethylmercaptan ein, so findet lebhaftere Erhitzung statt, welche bei Anwendung überschüssigen Silbers sich bis zum Erglühen steigert. Man verfährt daher so, dafs man das Silber in längeren Zwischenräumen und unter Abkühlung einträgt, indem man jedesmal schnell umschüttelt, und hiermit so lange fortfährt, bis die Flüssigkeit fast vollständig von dem Pulver erfüllt und aufgesogen ist. Dieser Punkt tritt ein, ehe noch die berechnete Menge Silber zur Verwendung gekommen ist. Versucht man jetzt, das Sulfocarbonylchlorid aus dem Wasserbade abzudestilliren, so gehen nur wenige Tropfen über; ein Zeichen, dafs trotz der lebhaften Erwärmung die Reaction keineswegs beendet ist. Ich vermuthete daher, dafs in einer ersten Phase folgende Umsetzung stattfinde :



und erst bei stärkerem Erhitzen durch Abspaltung von Chlorsilber aus dem ersten Producte :



das Sulfocarbonylchlorid erzeugt werde, welches beim Erhitzen im Sandbade abdestillirt, während das Chlorsilber als eine zusammengesinterte feste Masse zurückbleibt. Es zeigte sich jedoch, dafs ein solches Zwischenproduct nicht entsteht, vielmehr in der Kälte nur ein kleiner Theil des Silbers zur Ein-

wirkung kommt; denn als nach 24-stündiger Digestion mit Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Rückstand, welcher die Silberverbindung enthalten sollte, erhitzt wurde, destillirte nichts ab; derselbe bestand nur aus Chlorsilber und viel unverändertem Silber.

Das rohe Sulfocarbonylchlorid wurde, um eine geringe Menge von Chlorschwefel zu zerstören, mit Wasser geschüttelt, hierauf getrocknet und destillirt; ein kleiner Theil ging unter 68° , die Hauptmasse von 70° ab innerhalb einiger Grade über, die letzten Tropfen bei 78° . Es ist mir nicht gelungen, durch fractionirte Destillation zu einem constanten Siedepunkt zu kommen.

Die Verbindung ist eine lebhaft rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit, der Untersalpetersäure zum Verwechseln ähnlich, und besitzt einen erstickend phosgenähnlichen Geruch. Sie raucht an der Luft, indem sie durch die Feuchtigkeit eine Zersetzung erleidet. Die Analyse von bei 71 bis 74° siedender Substanz ergab 25,37 pC. Schwefel und 63,08 pC. Chlor, während die Zusammensetzung CSCl^2 resp. 27,83 und 61,75 pC. erfordert. Dem Sulfocarbonylchlorid war demnach Chlorkohlenstoff beigemischt, von welchem es kaum gelingen möchte, dasselbe völlig zu befreien.

Dennoch ist es mir möglich gewesen, die Natur der Verbindung durch befriedigende Analysen festzustellen, und zwar in Folge des Umstandes, dafs dieselbe fähig ist, sich in ein *festes Polymeres* zu verwandeln, welches sogleich frei von allen Verunreinigungen erhalten wird. Als nämlich Sulfocarbonylchlorid in ein Glasrohr eingeschlossen während mehrerer Monate dem Tageslicht ausgesetzt aufbewahrt worden war, schieden sich in der Winterkälte grofse farblose Krystalle darin aus, welche die Zusammensetzung CSCl^2 besafsen.

0,6027 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2263 CO^2 .

0,4081 Grm. gaben 0,8205 BaSO^4 .

0,3393 Grm. gaben 0,8449 AgCl.

	Gefunden			Berechnet für
				CSCI ²
C	10,24	—	—	10,42
S	—	27,69	—	27,83
Cl	—	—	61,60	61,75.

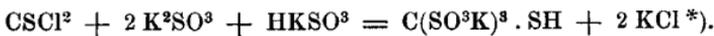
Die neue Verbindung besitzt nur schwachen Geruch, völlig verschieden von dem des Sulfocarbonylchlorids. An der Luft hält sie sich unverändert. Mit Wasserdämpfen ist sie in nicht unerheblichem Grade flüchtig. Sie schmilzt bei $112\frac{1}{2}^{\circ}$ zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird sie, in ein Röhrchen eingeschlossen, einige Zeit auf 180° erhitzt, so verwandelt sie sich wieder in die rothe Flüssigkeit, aus welcher sie entstanden war.

Ich habe vergeblich versucht, das Sulfocarbonylchlorid durch anhaltendes Erhitzen auf 100° oder auf niedrigere sowohl wie höhere Temperaturen in den festen Körper umzuwandeln. Es scheint die Polymerisirung durch das Licht bewirkt zu werden; denn einige Proben von CSCI², welche im Dunkeln lange Zeit aufbewahrt worden waren, hatten keine Krystalle ausgeschieden und konnten ohne Rückstand aus dem Wasserbade destillirt werden. Die trüben Wintermonate boten indess nicht die Gelegenheit, die Wirksamkeit des Lichts von Neuem zu erproben. In Folge dessen verfügte ich nur über die kleine Menge der Substanz, welche ich zufällig erhalten hatte, und war deshalb nicht in den Stand gesetzt, weitere Versuche damit auszuführen. Nur das kann ich noch mittheilen, dafs eine Lösung von schwefligsaurem Kali, von welcher Sulfocarbonylchlorid sogleich aufgenommen wird, auf die polymere Verbindung ohne alle Wirkung ist.

Um die Moleculargröße festzustellen, versuchte ich eine Dampfdichtebestimmung in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols auszuführen. Doch zeigte sich, dafs bei dieser Temperatur einerseits die Flüchtigkeit der Substanz hierfür nicht groß genug ist, während anderer-

seits bei derselben die polymere Verbindung bereits beginnt sich zu Sulfocarbonylchlorid zu zerspalten. Wenn man berücksichtigt, daß die Constitution des CSCI^2 völlig gleich ist der des Methylsulfaldehyds CSH^2 , so wird man es für höchst wahrscheinlich erklären dürfen, daß dasselbe, wie von letzterem feststeht, eine Verdreifachung des Moleculs erfährt.

Das Sulfocarbonylchlorid ist ein überaus reactionsfähiger Körper. Von wässriger Kalilauge und Ammoniak wird dasselbe sofort zerstört, indem kohlen-saures Salz, Sulfid und Chlorid, im letzteren Falle auch Schwefelcyanammonium entsteht. Auf neutrales schwefligsaures Kali wirkt es noch heftiger ein, als das Perchlormethylmercaptan, unter Bildung desselben Salzes, welches aus diesem entsteht. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Gleichzeitig spaltet sich ein Theil des schwefligsauren Salzes in schweflige Säure und in Kali, das mit dem CSCI^2 Kohlensäure, Chlorkalium und Schwefelkalium erzeugt; das letztere wird dann durch die schweflige Säure sogleich in unterschwefligsaures Kali verwandelt.

Wird Sulfocarbonylchlorid mit Alkohol gemischt und nur eben einmal aufgeköcht, so entfärbt sich die Flüssigkeit sogleich und durch Wasser wird nun ein schwach gelbliches Oel gefällt, welches unzweifelhaft die dem Chlorkohlensäureäther und vielleicht auch die bereits bekannte, dem Kohlensäureäther entsprechende Verbindung $(\text{Cl} \cdot \text{CS} \cdot \text{OC}^2\text{H}^5$ und $\text{CS}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$) enthält.

*) Ueber diese Reaction hat Albrecht (diese Annalen **161**, 147) bereits berichtet, der sie mit den niedrig siedenden, CSCI^2 enthaltenden Flüssigkeiten ausgeführt hat, welche bei der Darstellung des CSCI^4 abfallen. Ich habe sie mit dem durch Silber dargestellten und von CSCI^4 jedenfalls freien Sulfocarbonylchlorid wiederholt und bestätigt gefunden.

Auch auf Benzol wirkt das Sulfocarbonylchlorid ein, wenn es mit demselben in einem verschlossenen Rohr erhitzt wird. Es darf erwartet werden, daß die Verbindung $C^6H^5 \cdot CSCI$ entsteht, das Chlorid eines schwefelhaltigen Säureradicals, und daß damit der Weg gegeben ist zur Darstellung der bisher unbekanntem Klasse von Säuren, welche im Carboxyl den Sauerstoff nicht des Hydroxyls (wie die Thiaccetsäure), sondern des Carbonyls durch Schwefel ersetzt haben.

Diese und andere mittelst des Sulfocarbonylchlorids und des geschwefelten Phosgenäthers auszuführenden Synthesen denke ich demnächst zu verfolgen und behalte ich mir dieselben vor. Zunächst habe ich die Einwirkung des ersteren auf einige Amide untersucht, über welche in der folgenden Mittheilung berichtet wird. Es ergab sich dabei unter Anderem, wie ich hier vorwegnehmen will, daß Anilin, wenn ein Ueberschufs desselben vermieden wird, Phenylsenföl erzeugt. Mittelst dieser Reaction konnte ich nachweisen, daß in dem unter 100° siedenden Theil des Productes der Einwirkung von Salzsäure und Braunstein sowohl als auch von trockenem Chlor auf Schwefelkohlenstoff Sulfocarbonylchlorid enthalten ist; doch tritt dasselbe immer nur in geringer, bei Anwendung trockenen Chlors in fast verschwindender Menge auf.

Ich wollte es nicht unversucht lassen, von dem Sulfocarbonylchlorid aus durch Chlorentziehung zu dem bisher stets vergeblich gesuchten *Einfach-Schwefelkohlenstoff* CS zu gelangen, habe jedoch, wie ich es auch kaum anders erwartete, dasselbe nicht erhalten können. Das $CSCI^2$ wurde entweder gar nicht angegriffen, oder vollkommen zerstört. Als z. B. die Dämpfe desselben (es wurden zu dem Versuche 30 Gramm verwendet) über glühendes Kupfer getrieben wurden, ging durch dieses nichts von der Flüssigkeit hindurch, es traten auch nur wenige Kubikcentimeter eines Gases auf, welches sich als Kohlensäure erwies, die einem geringen

Oxydgehalt des Kupfers ihren Ursprung verdankte. Das CSCl^2 war vollständig von dem Kupfer zurückgehalten worden, unter Bildung von Chlorkupfer und Schwefelkupfer (und Abscheidung von Kohle).

Bei der Darstellung des Perchlormethylmercaptans durch Behandlung von jodhaltigem Schwefelkohlenstoff mit Clorgas entstehen, wie oben bereits erwähnt wurde, neben ersterer Verbindung noch andere, schwerer flüchtige Producte, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden können. Um diese zu gewinnen, wurde die Destillation unterbrochen, als das in die Flüssigkeit tauchende Thermometer 175° zeigte, und der Retortenrückstand, um den Rest des Chlormercaptans zu zerstören, mit schwefligsaurem Kali digerirt, bis er die gelbe Farbe und den heftigen Geruch verloren hatte. Es blieb dann eine wenig gefärbte Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten theilweise erstarrte. Durch starkes Abkühlen wurde der feste Bestandtheil möglichst vollständig ausgeschieden und auf einem Saugfilter von der Flüssigkeit getrennt. Hierauf wurde er aus warmem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so in Gestalt völlig farbloser glasglänzender platter Prismen erhalten.

0,4718 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,1203 CO^2 .

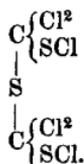
0,5957 Grm. gaben 0,1595 CO^2 .

0,4997 Grm. gaben 1,2915 AgCl .

0,6467 Grm. gaben 1,3696 BaSO^4 .

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}^2\text{S}^3\text{Cl}^6$
C	6,95	7,30	—	—	7,21
Cl	—	—	63,95	—	63,97
S	—	—	—	29,08	28,82.

Die neue Verbindung hat also die Zusammensetzung $\text{C}^2\text{S}^3\text{Cl}^6$, d. i. :



Sie erscheint hiernach als eine Vorstufe des Perchlormethylmercaptans, in welches sie verwandelt wird, wenn das den Zusammenhang des Moleculs bedingende Schwefelatom durch zwei Chloratome ersetzt wird.

Der Körper schmilzt bei $57,4^{\circ}$ zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche sich, besonders unter Wasser, oft Tage lang im Zustande der Ueberschmelzung erhält. Der Geruch ist schwach, von dem das CSCl^4 wesentlich verschieden und viel weniger unangenehm. Der Körper löst sich in starkem Alkohol ziemlich leicht in der Kälte, sehr leicht in der Wärme; sehr leicht ferner in Aether und in Schwefelkohlenstoff.

Bei der Destillation (wobei der Siedepunkt etwa bis 220° steigt) wird er grofsentheils zersetzt.

Um die Natur der Zersetzungsproducte kennen zu lernen wurde das Destillat wieder in die Retorte zurückgegeben und die Operation mehrmals wiederholt. Es ging dann etwa die Hälfte bereits unter 100° über und bestand aus Chlorschwefel, Sulfoacetylchlorid und etwas Chlorkohlenstoff, welcher zurückblieb, als erstere durch eine Lösung von schwefligsaurem Kali fortgenommen wurden. Das über 100° Siedende enthielt neben Chlorschwefel beträchtliche Mengen von Perchlormethylmercaptan; nach Behandeln mit schwefligsaurem Kali blieb nur etwas unzersetztes $\text{C}^2\text{S}^3\text{Cl}^6$ zurück.

Um eine Vorstellung von der Natur der Flüssigkeit zu gewinnen, welche bei Ausscheidung der krystallisirten Verbindung als Mutterlauge zurückgeblieben war, wurde dieselbe mit Wasserdämpfen theilweise übergetrieben und das fast farblose leicht bewegliche Destillat im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Dasselbe mufste noch bedeutende Mengen des festen Körpers enthalten; da aber eine Trennung durch fractionirte Destillation wegen der hierbei stattfindenden Zersetzung nicht möglich ist und da sich ferner zeigte, dafs der flüssige Bestandtheil von allen Reagentien

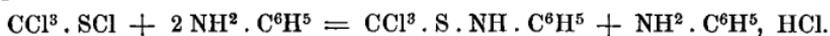
leichter angegriffen wird als der feste, also nicht etwa durch Zersetzung des letztern gereinigt werden kann, so mußte auf seine Isolirung verzichtet werden.

Die Analyse ergab 7,20 pC. C, 21,50 pC. S und 71,42 pC. Cl, d. i. auf 1 Atom C 1,12 S und 3,35 Cl. Die flüssige Verbindung enthält also weniger Schwefel und mehr Chlor, als die feste $C^2S^3Cl^6$, mit welcher sie gemengt ist.

65) Ueber die Einwirkung von Amidon auf $CSCl^4$
und $CSCl^2$;

von *Demselben*.

Löst man *Perchlormethylmercaptan* in Aether und fügt tropfenweise, unter Kühlung, *Anilin* hinzu, bis Entfärbung eingetreten ist, so werden auf 1 Molecul $CSCl^4$ genau 2 Molecul Anilin verbraucht und die Hälfte desselben als salzsaures Salz niedergeschlagen. Weiterer Zusatz von Anilin vermehrt die Fällung nicht. Es hat demnach folgende Umsetzung stattgefunden :



Trennt man die ätherische Lösung von dem salzsauren Anilin durch Filtriren oder durch Schütteln mit Wasser und läßt den Aether verdunsten, so bleibt eine hell braungelbe ölige Flüssigkeit von starkem und unangenehmem, eigenthümlich aromatischem Geruch zurück, welche sich an der Luft allmählig dunkler färbt und bereits bei der Temperatur des Wasserbades zersetzt wird, indem Ströme von Chlorwasserstoffgas entweichen, starker Geruch nach Phenylsenföl auftritt und schließlich Verkohlung stattfindet. Da die Eigenschaften der