

James: Ueb. d. Einw. v. Chlor auf organ. Sulfocyanide. 459

weniger leicht, auf die folgenden Reagentien einwirken, wobei zum Theil neue Gruppen von Verbindungen entstehen. Es wurde bis jetzt das Verhalten gegen Guanidin, Cyanamid und Cyansäure untersucht. Ich gedenke, die oben beschriebenen Reactionen auch auf solche Verbindungen auszudehnen, welche zwei Atome Natrium im Molekül enthalten, und möchte mir die Fortsetzung dieser Untersuchung vorbehalten.¹⁾

Tufts College, Mass. U. S. A., im März 1887.

Ueber die Einwirkung von Chlor auf organische Sulfocyanide;

von

J. W. James.

I. Schwefelcyanmethyl.

Die Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanmethyl wurde zuerst von Cahours²⁾ untersucht, welcher beobachtete, dass Cyanurchlorid und ein schweres Oel entstanden; einige Zeit später studirte Riche³⁾ die gleiche Reaction eingehender. — Im Anschluss an meine Arbeit über Aethylenchlorsulfocyanid⁴⁾ nahm ich die Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyanmethyl und -äthyl wieder auf, in der Hoffnung, Chlorsulfocyanide daraus zu gewinnen, aber, wie schon bemerkt, wird das Radical Cyan derselben sofort durch das Chlor als Cyanurchlorid eliminirt.

Nach Riche bildet sich aus Schwefelcyanmethyl neben Cyanurchlorid eine von 70°—200° siedende Flüssigkeit, aus der zwei Hauptprodukte isolirt wurden: das eine, unter 86° siedend, bestand aus Zweifach-Chlorschwefel und Vierfach-

¹⁾ Ich beabsichtige auch untersuchen zu lassen, ob die Natrium-derivate des Nitroäthans etc., ähnliche Reactionen zeigen werden.

²⁾ Ann. Chem. **61**, 96.

³⁾ Das. **92**, 357.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] **26**, 378 u. **31**, 411.

Chlorkohlenstoff, das andere hatte, nach dem Schütteln mit Aetzkali und Trocknen über Chlorcalcium, den Siedepunkt 150° — 160° und die Zusammensetzung C_2SCl_4 .

100 Grm. reines Schwefelcyanmethyl wurden in einem mit kaltem Wasser umgebenen Kolben einem langsamen Chlorstrome in zerstreutem Lichte ausgesetzt; das Chlor wird vollständig absorbiert, und nur wenig Salzsäuregas im Anfange entwickelt; die Flüssigkeit färbt sich gelb, zuletzt tief orange. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden entweicht Chlorwasserstoff in grossen Mengen, und dies setzt sich, ohne dass die Temperatur merklich steigt, während der weiteren Reaction fort. Nach fünfstündigem Einleiten des Chlors unterbrach man die Reaction und liess das Produkt in der Kälte über Nacht stehen, worauf farblose, schön ausgebildete monokline Krystalle sich abgeschieden hatten. Die Flüssigkeit wurde nochmals mit Chlor gesättigt, zuletzt in Sonnenlicht bis keine Salzsäure mehr entwich; dieselbe schied beim Stehen noch eine Menge Krystalle ab.

Die letzteren wurden von anhaftender Flüssigkeit durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und über Schwefelsäure sowie Kalk stehen gelassen. Ihr Schmelzpunkt 146° und die übrigen Eigenschaften liessen keinen Zweifel aufkommen an ihrer Identität mit Cyanurchlorid. Die Ausbeute an diesem letzteren ist eine so gute, dass die obige Entstehungsweise sich zur Gewinnung desselben trefflich eignet, denn aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich 65—70 Grm. reines Cyanurchlorid (berechnet 84 Grm.)

Untersuchung der Flüssigkeit. — Das orangefarbene Liquidum wurde durch Destillation in drei Fractionen zerlegt: eine vom Siedep. 70° — 75° , die andere zwischen 148° und 150° und die dritte bei etwa 200° siedend. Die letzte in geringster Menge erhaltene lieferte kein bestimmtes Resultat; sie enthielt stets Cyanurchlorid in wechselnden Quantitäten.

Fraction 70° — 75° . — Die Analyse dieser tief orangefarbenen Flüssigkeit, deren Dampf roth gefärbt ist, zeigte, dass ein Gemenge von 2 Molekülen Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ und 1 Molekül Vierfach-Chlorkohlenstoff CCl_4 vorlag.

Dass kein Zweifach-Chlorschwefel darin enthalten ist, ergibt sich daraus, dass dieselbe durch Wasser nicht merklich zersetzt wird; sie raucht stark an der Luft, ihr Dampf reizt stark zu Thränen und zum Husten. Aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich etwa 50 Grm. dieser Flüssigkeit, aus welcher ziemlich reines Thiocarbonylchlorid durch vorsichtiges Destilliren und Auffangen der leichtest übergehenden Portionen (etwa 10 Grm.) isolirt wurde.

Analyse:

0,2856 Grm. lieferten, mit Salpetersäure bei 200° oxydirt etc. 0,541 Grm. $\text{BaSO}_4 = 26,01\%$ S.

0,2025 Grm. gaben 0,531 Grm. $\text{AgCl} = 64,85\%$ Cl.

Berechnet für CSCl_2 :		Gefunden:
S	27,83	26,01
Cl	61,74	64,85.

Die Flüssigkeit setzte, nachdem sie einige Tage in verschlossenem Gefässe gestanden hatte, grosse, gut ausgebildete rhombische Krystalle ab, welche nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier und dem Trocknen über Kalk analysirt wurden; sie schmolzen bei 115°.

0,2355 Grm. gaben (mit CuO und PbCrO_4 verbrannt) 0,004 Grm H_2O und 0,0905 Grm. CO_2 .

0,2735 Grm. lieferten durch Oxydation mit Salpetersäure (bei 200°) etc. 0,560 Grm. BaSO_4 .

Berechnet für $(\text{CSCl}_2)_x$:		Gefunden:
C	10,43	10,48
S	27,83	28,12.

Die obigen Krystalle sind unzweifelhaft identisch mit denen, welche Rathke¹⁾ durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff erhalten und als polymere Modification des Thiocarbonylchlorids beschrieben hat. Seinen Angaben füge ich nur hinzu, dass dieser Körper schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur in ausserordentlich schönen, stark lichtbrechenden Krystallen sublimirt; durch Erhitzen verflüchtigt er sich leicht und condensirt sich zu einer schönen Krystallmasse. Er ist im Wasser gar nicht, in Alkohol wenig und in Aether leicht löslich.

¹⁾ Ann. Chem. 167, 180.

Die Vermuthung Rathke's, dass bei der Bildung dieser Krystalle das Licht mitwirke, habe ich nicht bestätigt gefunden: einige kleine Cylinder, welche Thiocarbonylchlorid enthielten, wurden einige Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, ohne dass sich Krystalle bildeten; beim Oeffnen derselben erschienen solche sofort. Als ein Gefäss, welches flüssiges und krystallinisches Thiocarbonylchlorid enthielt, dem Licht exponirt wurden, verschwanden die Krystalle, bildeten sich aber sofort nach dem Oeffnen und Schütteln des Gefässes.

Fraction 148°—150° (uncorr.) — Die Analyse dieses hellgelben Liquidums führte zu der Zusammensetzung CSCl_4 ; die Menge desselben war viel grösser als die der niedriger siedenden Fraction.

I. 0,369 Grm. gaben (mit CuO und PbCrO_4 verbrannt) 0,0855 Grm. CO_2 .

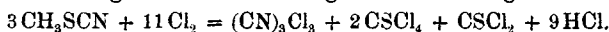
II. 0,3185 Grm. lieferten (mit Salpetersäure oxydirt) 0,4375 Grm. BaSO_4 .

III. 0,154 Grm. (nochmals rectificirter Subst.) gaben 0,2115 Grm. BaSO_4 .

IV. 0,2075 Grm. gaben 0,635 Grm. AgCl .

Berechnet für:		Gefunden:			
	CSCl_4	I.	II.	III.	IV.
C	6,45	6,31	—	—	—
S	17,20	—	18,86	18,83	—
Cl_4	76,35	—	—	—	75,80.

Die analysirte Substanz enthielt wahrscheinlich kleine Mengen Chlorschwefel (Siedep. 138°), dessen Gegenwart die bei der Analyse gefundene grössere Menge Schwefel erklärt. Der obige Körper ist identisch mit dem von Rathke durch die Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Jod erhaltenen und Perchlormethylmercaptan genannten. Ich schlage dafür die Bezeichnung Thiokarbonyltetrachlorid vor. Aus 100 Grm. Schwefelcyanmethyl erhielt ich im günstigsten Falle 83 Grm. dieses Tetrachlorids. Die Hauptreaction zwischen Chlor und Schwefelcyanmethyl lässt sich nach Obigem durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Das Cyan des Schwefelcyanmethyls scheint zuerst durch das Chlor angegriffen zu werden; das übrig bleibende Radical

(CH_3S) reagirt mit Chlor vielleicht ebenso, wie Zweifach-Schwefelmethyl ($\text{CH}_3)_2\text{S}_2$; durch Versuche soll festgestellt werden, ob man aus letzterem Thiocarbonylchlorid in reichlicher Menge erhalten kann.

Einwirkung von Chlor auf Kohlensulfochlorid. Bildung von Thiocarbonyltetrachlorid. — Die Umwandlung von Thiocarbonylchlorid in das Tetrachlorid mittelst Chlor vollzieht sich sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leitet man langsam einen Strom von trockenem Chlor in abgekühltes Thiocarbonylchlorid, so wird ersteres vollständig absorbiert und in kurzer Zeit geht das Tioforange der Flüssigkeit in Hellgelb über. Das Produkt siedete nahezu vollständig zwischen 148° und 150° . Eine Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

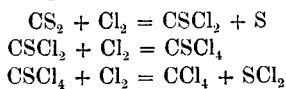
0,2775 Grm. lieferten 0,852 Grm. AgCl .	
Berechnet für CSCl_4 :	
Cl	76,35
Gefunden:	
	75,95.

Beim Destilliren des obigen Productes gingen zuerst einige Tropfen einer tief rothen Flüssigkeit über, welche nach der Zersetzung, welche sie mit Wasser erlitt, Zweifach-Chlorschwefel war. — Aus diesem Versuch ergibt sich, dass man, um möglichst viel Thiocarbonyltetrachlorid zu gewinnen, Chlor in die bei der ersten Rectification erhaltene, niedrig siedende Fraction leiten muss.

Einwirkung von Chlor auf Thiocarbonyltetrachlorid. — Die Bildung von Zweifach-Chlorschwefel bei obiger Reaction schien auf eine Zersetzung des Thiocarbonyltetrachlorids hinzuweisen, was der folgende Versuch bestätigte. Chlor wurde eine Stunde lang in 5 Grm. gelinde erwärmtes Thiocarbonyltetrachlorid eingeleitet; bei der Destillation des Productes ging etwa ein Drittel zwischen 60° und 120° über, und dieses bestand hauptsächlich aus Zweifach-Chlorschwefel und Vierfach-Chlorkohlenstoff. Ersterer wurde durch Zersetzen mit Wasser nachgewiesen, letzterer aus dem mit Natronlauge behandelten Product als ein zwischen 78° und 80° siedendes Liquidum erhalten. Darnach ist klar, dass folgende Hauptreaction stattgefunden hat:



Weiter ergiebt sich aus den obigen Versuchen, dass die wohl bekannte Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs mittelst trocknen Chlors in Vierfach-Chlorkohlenstoff und Zweifach-Chlorschwefel aus folgenden Reactionen besteht:



Das von Riche angenommene Produkt C_2SCl_6 war ohne Zweifel ein Gemenge von Thiocarbonyltetrachlorid und Cyanchlorid, was derselbe in Folge der unvollständigen Analysen übersehen hat, wie er auch die Zusammensetzung der niedrig siedenden Fraction unrichtig bestimmte.

Einwirkung von Thiocarbonyltetrachlorid auf Alkohol. — Ist die Constitution des Thiocarbonyltetrachlorids durch die Formel $(\text{CCl}_3)_2\text{SCl}$ ausgedrückt, so kann man erwarten, dass Alkohol zunächst mit dem an Schwefel gebundenen Chloratom reagiren wird, unter Bildung der Verbindung: $(\text{CCl}_3)_2\text{SC}_2\text{H}_5$. Die Einwirkung von Alkohol, die ich noch nicht vollständig habe untersuchen können, hat ein ganz unerwartetes Resultat geliefert. Mischt man Thiocarbonyltetrachlorid mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols, so löst sich dasselbe auf, und nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung beträchtlich; nach kurzen Digeriren auf dem Wasserbad scheidet sich ein schweres gelbes Oel ab, kaum in Alkohol, gar nicht in Wasser, aber leicht in Aether löslich; es kann nicht destillirt werden. Seine Analysen führten zu der Formel CS_3Cl_3 , welche vermuthlich zu verdoppeln ist: $\text{C}_2(\text{SCl})_6$. — Durch Fraktioniren der alkoholischen Lösung wurde ein im Wasser unlöslicher Körper isolirt, welcher weder Chlor noch Schwefel enthielt; durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung von den letzten Spuren Alkohols befreit, siedete derselbe bei 126° ; seine Zusammensetzung entsprach nach der Analyse der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Diese Untersuchung wurde in Geuther's Laboratorium zu Jena ausgeführt.

Cardiff, University College, Februar 1887.