

108. L. Gattermann und W. Haussknecht:
Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch Rhodan.

(Eingegangen am 1. März.)

Rhodanide der aromatischen Reihe, welche die Rhodangruppe am Benzolkern enthalten, sind nur in geringer Anzahl bekannt. So stellte Billeter das Phenyl- und β -Naphthylrhodanid dar, während von Gabriel das Diphenylrhodanid sowie das *m*-Phenylrhodanid beschrieben wurden. Da die zur Darstellung dieser Rhodanide angewandten Methoden theils wegen der damit verbundenen schlechten Ausbeuten, theils wegen der nur schwierig zu gewinnenden Ausgangsmaterialien grössere Quantitäten dieser Substanzen zu gewinnen nicht gestatteten, so erschien es uns nicht ohne Interesse, eine neue Darstellungsmethode dieser Körperklasse zu suchen, zumal weiterhin auch andere zur Zeit nur schwer zugängliche Substanzen, wie z. B. Thiophenole, aus jenen durch glatte Zersetzungen leicht erhalten werden können. — Zur Darstellung der Rhodanide wurden bislang zwei Methoden angewandt: Man liess 1. Chlor- oder Jodcyan auf die Bleisalze von Thiophenolen einwirken:



Diese Reaction verläuft zwar beim Rhodanphenyl sehr glatt; allein in der Reihe des Diphenyls entsteht hierbei in grösster Menge Disulfid. Ausserdem leidet diese Reaction noch an dem Mangel, dass Thiophenole nicht leicht in grösserer Quantität zu gewinnende Ausgangsmaterialien sind, woraus es sich dann auch erklärt, dass selbst die nächsten Homologen des Rhodanphenyls noch nicht bekannt sind. Die zweite Methode, welche Billeter ausschliesslich zur Darstellung des Rhodanphenyls angewandt hat, beruht auf der Einwirkung von Rhodanwasserstoff auf eine Diazoverbindung: Eine wässrige Lösung von Diazobenzolsulfat wurde mit Rhodanwasserstoffsäure versetzt, das Reaktionsgemisch längere Zeit stehen gelassen und dann schwach erwärmt. Unter Entweichen von Stickstoff bildet sich so Rhodanbenzol, welches durch Destillation mit Wasserdampf und Fractionirung rein gewonnen wird. Zwar sind im Gegensatz zu der erstbeschriebenen Methode hier die Ausgangsmaterialien leicht zugängliche, allein diese Reaction hat den Fehler, dass die dabei erzielte Ausbeute nur eine äusserst minimale ist. Man erkennt dies schon daraus, dass Billeter sich das Material für die Untersuchung des Rhodanphenyls nach der ersten Methode dargestellt hat.

Es war nun höchst wahrscheinlich, dass die seit ihrer Entdeckung in so zahlreichen Fällen mit stets gleich gutem Erfolge angewandte Sandmeyer'sche Methode auch für die Darstellung von Rhodaniden müsse verwerthet werden können. In der That bestätigte sich diese Vermuthung, und wir erhielten mit Leichtigkeit durch Einwirkung

von Diazosalzen auf Kupferrhodanür die Rhodanate. Allein in einem Punkte unterscheidet sich unsere Methode wesentlich von der Sandmeyer's. Während Letzterer die Zersetzung der Diazoverbindungen stets in der Wärme ausführt, arbeiten wir in der Kälte, wodurch sowohl eine Verharzung des Diazosalzes wie auch die Bildung von Phenolen fast ganz umgangen wird. Wir lassen eine genaue Beschreibung der Darstellung des Phenylrhodanides folgen und bemerken, dass wir in gleicher Weise auch andere Rhodanide wie *o*- und *p*-Tolylrhodanid, α -Naphtylrhodanid u. a. gewonnen haben. Die nähere Beschreibung dieser Substanzen sowie der damit ausgeführten Reactionen werden wir an einem anderen Orte demnächst ausführlich mittheilen.

Rhodanphenyl aus Anilin.

31 g Anilin ($\frac{1}{3}$ Molekül). werden in einem Gemisch von 100 g concentrirter Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und in der bekannten Weise mit 23 g Natriumnitrit diazotirt. Zu dieser Diazolösung fügt man dann eine concentrirte wässrige Lösung von 35 g Rhodankalium und hierauf allmählich eine Paste von Kupferrhodanür. Letztere wurde dargestellt, indem ein Gemisch von 80 g Kupfervitriol und 150 g Eisenvitriol in Wasser gelöst, dann mit 35 g Rhodankalium gefällt und durch Filtration rein gewonnen wurde. In der Kälte findet hierbei eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt; man beschleunigt die Reaction, indem man häufig umrührt, was man am besten mit Hilfe einer Turbine ausführt. Nach 3 Stunden ist die Reaction beendet und man kann das Rhodanphenyl mit Wasserdämpfen übertreiben und durch Rectification leicht in reinem Zustande gewinnen. Da im Gegensatz zu der Methode von Billeter die Ausbeute an Rhodanphenyl eine recht gute ist, so ist dieser bislang kostbare Körper damit zu einem leicht zugänglichen geworden und man kann diese Methode auch mit Vortheil zur Gewinnung von Thiophenol benutzen, da das Rhodanphenyl mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat glatt in dieses übergeht.

Mit gleich gutem Erfolge haben wir auch eine Anzahl anderer Rhodanide dargestellt.

Soeben ist es auch dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Herrn stud. Cantzler gelungen, die Amidogruppe mit Hilfe der Diazoverbindung durch den Rest der Cyansäure zu ersetzen. Wenngleich die Ausbeute hinter der theoretischen weit zurückbleibt, so ermöglicht es unsere Methode doch bereits jetzt, in kürzester Zeit aus leicht zugänglichen Materialien die so reactionsfähigen Isocyanate in kleineren Quantitäten zu gewinnen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.