

## 112. G. Thurnauer: Zur Darstellung aromatischer Rhodanverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium No. DCCLXXXIV.]

(Eingegangen am 14. März.)

Im Jahre 1875 stellte Billeter <sup>1)</sup> durch Einwirkung von Chlorcyan auf Thiophenolblei das erste aromatische Rhodanid dar.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann habe ich es unternommen, einige neue Glieder dieser wenig bekannten Körperklasse darzustellen und zumal nach neuen Entstehungsweisen derselben zu suchen.

Ich leitete Chlorcyan in das mit Alkohol angerührte Bleimercaptid des *p*-Thiokresols. Nach dem Abfiltriren von gebildetem Chlorblei und Eindunsten der alkoholischen Lösung ergab sich ein Oel, von welchem durch Stehenlassen in der Kälte wenig auskrystallisirendes Tolyldisulfid getrennt wurde.

Dieses erwies sich durch sein Verhalten gegen alkoholisches Kaliumhydrat (Bildung von Rhodankalium und *p*-Thiokresol) als Tolylrhodanid. Dasselbe hat einen unangenehm süßlichen Geruch destillirt bei 245—250° (765.5 mm Barometerstand) und erstarrt in der Kältemischung zu einer krystallinischen Masse. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	64.96	—	—	64.43
H	4.90	—	—	4.70
N	—	9.48	—	9.40
S	—	—	21.29	21.47

Es schien nun auch interessant, die Einwirkung von Jod- und Bromcyan auf das Bleimercaptid des *p*-Thiokresols zu studiren. Allein obwohl ich beide Körper unter den allerverschiedensten Bedingungen auf das Thiokresolblei einwirken liess, gelang es mir nie, das Rhodanid mehr als spurenweise zu erhalten; das Hauptproduct der Reaction bestand stets aus Tolyldisulfid.

Schon im Jahre 1870 hat Clemm <sup>2)</sup> versucht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Thiophenolnatrium (dargestellt durch Lösen von Thiophenol in Natronlauge) zu dem Phenylrhodanid zu gelangen. Bei dieser Gelegenheit erhielt er jedoch ausschliesslich Phenyldisulfid. Ich versuchte nun, ob es nicht unter veränderten Bedingungen gelingen würde, durch Einwirkung von Chlorcyan auf aromatische Natriummercaptide Rhodanverbindungen zu erhalten. Ein vollkommen wasser-

<sup>1)</sup> Billeter, diese Berichte VII, 1753.

<sup>2)</sup> Clemm, Journal für prakt. Chemie [2], 1, 148.

freies Thiokresolnatrium wurde hergestellt durch Eintragen von Natrium in die Lösung einer äquivalenten Menge Thiokresols in absolutem Aether. Nach ein- bis zweitägigem Stehen hatte sich das Thiokresolnatrium als rein weisses Pulver ausgeschieden. Als ich jetzt zu dieser in Aether vertheilten Substanz unter starker Abkühlung trockenes Chlornatrium leitete, erhielt ich nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Chlornatrium und dem Abdunsten des Aethers eine beträchtliche Menge Tolyrhodanid neben verhältnissmässig wenig Tolyldisulfid.

Brom- und Jodcyan wirkten unter den gleichen Bedingungen vorwiegend unter Bildung von Disulfid.

Auch eine zweite Darstellungsweise von aromatischen Rhodaniden ist bereits von Billeter in der Eingangs citirten Arbeit angegeben worden: er erwähnt nämlich, dass durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf salzsaures Diazobenzol Phenylrhodanid entstehe, dass aber diese Methode ausserordentlich schlechte Ausbeuten gebe. Bei dem Versuch statt Rhodanwasserstoffsäure Rhodankalium anzuwenden, erhielt ich nun, wenn auch keine besonders guten, so doch weit bessere Ausbeuten, als Billeter. Bei diesen Versuchen kam mir der Gedanke, ob sich nicht vielleicht die Sandmeyer'sche Methode auf die Darstellung aromatischer Rhodanverbindungen ausdehnen liesse. Hr. Sandmeyer gestattete mir auf die liebenswürdigste Weise die Bearbeitung dieser Frage und theilte mir auch mit, dass er schon mit Rhodankalium ganz befriedigende Resultate erhalten habe.

Ich versuchte nun zuerst eine geeignete Kaliumkupferrhodanür-lösung darzustellen, was schliesslich auch gelang. Es ergab sich, dass man, um 18 g Kupferrhodanür in Lösung zu bringen, auf 50 g Wasser 85—90 g Rhodankalium anwenden muss.

Wird diese Lösung mit mehr Wasser versetzt, so scheidet sich sofort Kupferrhodanür aus, dunstet man sie aber im Vacuum ein, so bilden sich schöne glasglänzende Prismen, welche durch Wasser unter Kupferrhodanürabscheidung zersetzt werden und an der Luft langsam zerfliessen.

Die Krystalle haben eine Zusammensetzung, welche der Analyse zufolge annähernd der Formel  $12\text{KaSCN}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$  entspricht:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
K	32.06	—	—	33.28
Cu	8.89	—	—	8.99
S	—	31.56	—	31.86
C	—	—	—	11.94
N	—	—	13.87	13.94

Ob hier ein Doppelsalz oder eine isomorphe Mischung vorliegt, bleibe dahingestellt.

Wenn man nun in die oben erwähnte Lösung von Kaliumkupfer-rhodanid eine genau nach der Sandmeyer'schen Vorschrift bereitete Diazotoluollösung einfließen lässt, so bildet sich Tolylrhodanid in guter Ausbeute. Ich habe auf diese Art Para- und Orthotolylrhodanid dargestellt. Die *p*-Verbindung hatte genau dieselben Eigenschaften, wie die nach der Billeter'schen Methode erhaltene.

Mit Hülfe der Orthoverbindung habe ich die Ausbeuten untersucht, die man unter verschiedenen Bedingungen erhält, und schliesslich gefunden, dass dieselben am besten sind, wenn man die Diazolösung bei Zimmertemperatur mit der Kaliumkupfer-rhodanidlösung mehrere Stunden stehen lässt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Hierauf wird mit Aether ausgeschüttelt, von der durch die entstandenen Nebenproducte erzeugten Emulsion abfiltrirt, der Aether von der übrigen Flüssigkeit geschieden und mit verdünnter Säure und dann mit verdünntem Alkali gewaschen. Nach dem Abdunsten des Aethers hat man schon ziemlich reines Rhodanid, welches durch Destillation (am besten unter vermindertem Druck) weiter gereinigt wird. Auf diese Weise habe ich aus 10 g *o*-Toluidin 6 g Tolylrhodanid erhalten.

Verfährt man jedoch in der Weise, dass man die Diazolösung in der Hitze in die Rhodanürlösung eintropfen lässt und dann mit Wasserdampf abbläst, so erhält man nur 1.5—2 g Tolylrhodanid; es bilden sich grosse Mengen einer braunen Schmiere, aus welcher ich keine fassbaren Producte erhalten konnte. Benutzt man andererseits statt des Kupfer-rhodanürs eine Rhodankaliumlösung, so sind beim Arbeiten in der Hitze die Ausbeuten ähnlich wie dort, dagegen konnten in der Kälte beim Ausschütteln mit Aether bis zu 3 g Tolylrhodanid aus 10 g Toluidin erhalten werden. Kupfer-rhodanür in Wasser aufgeschlämmt wirkte weder in der Wärme, noch in der Kälte auf chlorwasserstoffsaurer Diazotoluol Tolylrhodanid bildend ein.

Das Orthotolylrhodanid ist ein gelbrothes Oel von unangenehmem Geruch, welches bei 243—246° (765.5 mm Barometerstand) siedet. Seine Identität wurde durch das Verhalten gegen alkoholisches Kaliumsulfhydrat und durch die Analyse festgestellt.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	64.59	—	—	64.43
H	4.94	—	—	4.70
N	—	9.13	—	9.40
S	—	—	20.83	21.47

Sowohl das Ortho- als auch das Paratolylrhodanid erzeugten, solange ich mit diesen Verbindungen arbeitete, ein heftiges unerträg-

liches Jucken auf der Hand, das sich besonders in den Beugefalten, die dabei auch schwach geröthet waren, bemerkbar machte. Diese Erscheinungen dauerten noch etwa eine Woche an, nachdem ich aufgehört hatte, mich mit den Körpern zu beschäftigen.

Aus diesem Grunde habe ich es denn auch unterlassen weitere Verbindungen dieser Reihe herzustellen.

### 113. Clemens Winkler: Ueber die Reduction von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.

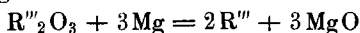
[Dritte Abhandlung.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Februar vom Verfasser.)

#### III. Gruppe.

A.		B.	
B	10.90		—
Al	27.04		—
Sc	43.97		—
—		Ga	69.90
Y	88.90		—
—		In	113.60
La	138.00		—
Yb	172.60		—
—		Tl	203.70

Die normalen Oxyde der dreiwertigen Elemente sind Sesquioxide von der Formel  $R'''_2O_3$  und demgemäss musste deren Reduction nach der Gleichung



herbeigeführt worden. Einige der hierher gehörigen Oxyde standen mir nicht zur Verfügung und konnten deshalb nicht auf ihr Verhalten dem Magnesium gegenüber geprüft werden.

#### A. Hauptgruppe.

##### 1. Bor.

T. L. Phipson<sup>1)</sup> hat bereits 1864 gefunden, dass die Borsäure beim Erhitzen mit Magnesium Reduction erleidet. Er giebt an, dass dabei eine schwarzgraue Masse entstehe, die sich in Berührung mit

<sup>1)</sup> T. L. Phipson, Lond. R. Soc. Proc. XIII, 217; Jahresber. 1864, 192.