

141. Fr. Fichter und Rudolf Schonlau: Über *m*-Nitro-rhodan-benzol und verwandte Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-, 4-Nitro- und 2,4-Dinitro-rhodan-benzol von Fr. Fichter und Theodor Beck ¹⁾ haben wir das *m*-Nitro-rhodan-benzol dargestellt und der elektrolytischen Reduktion unterworfen.

m-Nitro-rhodan-benzol.

Die Darstellung aus diazotiertem *m*-Nitroanilin durch Einwirkung von Rhodanwasserstoff und Cuprorhodanid verläuft viel weniger glatt als die Gewinnung der beiden Isomeren ²⁾; das unter Stickstoffentwicklung sich abscheidende und mit Äther ausgezogene Rohprodukt ist ein dickflüssiges, dunkles Öl, das entweder durch Destillation unter vermindertem Druck (Sdp. 180° unter 15 mm) oder durch Übertreiben mit Wasserdampf und Aussalzen des Destillates mit Kochsalz, aber in beiden Fällen nicht ohne Verlust infolge Zersetzung gereinigt wird.

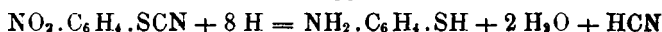
Das *m*-Nitro-rhodan-benzol (Formel I) bildet weiße verfilzte Nadeln; es läßt sich aus Alkohol oder noch vorteilhafter aus Petroläther, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisieren, ist leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Wasser, und schmilzt bei 56°. Der Schmelzpunkt liegt also bei der *meta*-Verbindung erheblich niedriger als beim *o*-Nitro-rhodan-benzol (Schmp. 132.5°) und beim *p*-Nitro-rhodan-benzol (Schmp. 133°), ein Verhalten, das auch bei anderen Schwefelverbindungen, z. B. bei den drei Thio-kresolen oder bei den drei Amino-phenyl-mercaptanen, beobachtet wird.

$C_7H_4O_2N_2S$. Ber. N 15.59, S 17.80.

Gef. » 15.76, » 17.97.

Elektrolytische Reduktion des *m*-Nitro-rhodan-benzols.

Reduziert man 4.5 g (= $\frac{1}{40}$ Mol.) *m*-Nitro-rhodan-benzol in 50 ccm etwa 7-fachnormaler alkoholischer Salzsäure in einer Tonzelle an einer kolbenförmigen Bleirührerkathode mit der Stromdichte 0.044 bis 0.066 Amp/qcm und mindestens dem Doppelten der nach der Gleichung:



berechneten Strommenge bzw. mit einem so großen Stromüberschuß, daß die anfänglich hellgelbe Farbe vollständig verschwindet, so läßt sich der Erfolg der beabsichtigten Reduktion durch das Auftreten der

¹⁾ B. 44, 3636 [1911].

²⁾ H. A. Müller, Ztschr. f. Farben-Industrie 5, 357 [1906].

Mercaptanreaktionen feststellen. Man läßt die filtrierte Lösung einige Tage stehen oder oxydiert sie mit Ferrichlorid; dadurch scheidet sich das salzsaure Salz des 3,3'-Diamino-diphenyldisulfids (Formel II) aus, das durch Überführung in das bei 213° schmelzende ¹⁾ 3,3'-Di-acetamino-diphenyldisulfid identifiziert wird.

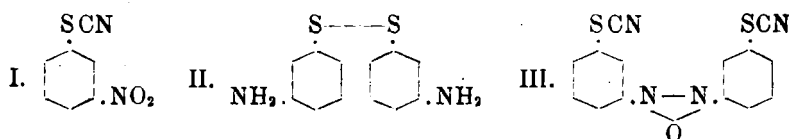
$C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$. Ber. N 8.43, S 19.30.

Gef. » 8.81, » 19.53.

Auch an Kupferkathoden verläuft die Reduktion in der gleichen Richtung, wenn man hohe Säurekonzentration, genügende Stromdichte und große Stromüberschüsse anwendet. Reduziert man dagegen an einer kolbenförmigen Kupferrührerkathode in nur doppeltnormaler, alkoholischer Salzsäure mit 0.044 Amp/qcm, so scheidet sich im Verlauf des Versuches das *m*-Rhodan-azoxybenzol (Formel III) in gelben Flocken ab und wird dann nicht mehr weiter reduziert. Aus Alkohol krystallisiert, bildet der Körper gelbe kleine verfilzte Nadeln vom Schmp. 96°, die in konzentrierter Schwefelsäure langsam eine rotviolette Färbung geben.

$C_{14}H_8ON_4S_2$. Ber. N 17.95, S 20.54.

Gef. » 17.72, » 21.26, 20.91.



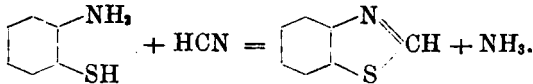
Die elektrolytische Reduktion des *m*-Nitro-rhodan-benzols ergibt, wie aus obigen Beobachtungen hervorgeht, nicht so interessante Produkte wie die Reduktion der beiden Isomeren; doch wird der früher aufgestellte Satz auch hier bestätigt, daß an Bleikathoden sowohl die Nitrogruppe als die Rhodangruppe reduziert werden, während an Kupferkathoden bei nicht allzu großen Stromüberschüssen nur die Nitrogruppe angegriffen wird und die Rhodangruppe erhalten bleibt.

μ -Amino-benzothiazol aus *o*-Nitro-rhodan-benzol.

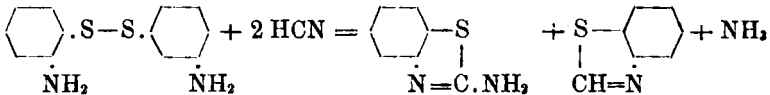
Bei der elektrolytischen Reduktion des *o*-Nitro-rhodan-benzols haben wir den oben angeführten Satz dazu benutzt, um die Bildung des μ -Amino-benzothiazols an Bleikathoden durch zuerst erfolgende reduzierende Aufspaltung in *o*-Amino-phenylmercaptan und Cyanwasserstoff und daran anschließenden Thiazol-

¹⁾ Hugo Siebenbürger, Dissert. Basel 1908, S. 19; Th. Zincke und Joh. Müller, B. 46, 784 [1913] geben als Schmp. 210° an.

ringschluß zu erklären ¹⁾. Aber dieser Hypothese stand eine Beobachtung A. W. v. Hofmanns entgegen, der durch Einwirkung von Blausäure auf *o*-Aminophenylmercaptan Benzothiazol und Ammoniak und nicht μ -Amino-benzothiazol und Wasserstoff erhalten hat ²⁾:



Es ist uns nun gelungen, den Widerspruch zu beseitigen. Im Gegensatz zum *o*-Amino-phenylmercaptan kondensiert sich nämlich das 2,2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure zum μ -Amino-benzothiazol, neben welchem noch Benzothiazol erhalten wird, so daß die Reaktion sich also nach dem Schema:



abspielt. An der Bleikathode wird demnach in der Tat aus *o*-Nitrorhodan-benzol zuerst *o*-Amino-phenylmercaptan neben Cyanwasserstoff gebildet. Unter dem oxydierenden Einfluß noch unangegriffenen *o*-Nitrorhodan-benzols oder daraus intermediär entstandener Nitrosoverbindung wird aber das Mercaptan zum Disulfid oxydiert; der Säuregehalt des Elektrolyten hält die Kondensation des *o*-Amino-phenylmercaptans, die am besten in neutraler Lösung gelingt, zurück, dagegen fördert er die Kondensation des 2,2'-Diamino-diphenyldisulfids, wie wir durch Vergleichsversuche fanden. So kommt es, daß unter den Bedingungen der Elektrolyse im wesentlichen μ -Amino-benzothiazol neben etwas 2,2'-Diaminodiphenyldisulfid erhalten wird.

Die Feststellung dieses Reaktionsverlaufes ist nicht nur für die Aufklärung der elektrolytischen, sondern auch für die der rein chemischen Reduktion *o*-nitrierter Rhodanbenzole wichtig, wo die μ -Amino-benzothiazol-Bildung zuerst beobachtet wurde ³⁾.

2,2'-Diamino-diphenyldisulfid und Cyanwasserstoff.

1.24 g 2,2'-Diamino-di-phenyl-disulfid, dargestellt nach A. W. v. Hofmann ⁴⁾, wurden in 20 ccm 2*n*-Schwefelsäure gelöst, mit der Lösung von 0.65 g Kaliumcyanid in einigen Tropfen Wasser versetzt und im Einschmelzrohr einen Tag lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung

¹⁾ Fichter und Beck, B. 44, 3639 [1911].

²⁾ B. 13, 1238 [1880].

³⁾ H. A. Müller, a. a. O.

⁴⁾ B. 13, 1236 [1880]; 20, 2260 [1887].

mit Natronlauge alkalisiert, wodurch sofort das feste μ -Amino-benzothiazol¹⁾ ausfällt, das, aus Wasser umkristallisiert, durch den Schmp. 120°, durch die violette Färbung der wäßrigen Lösung mit Chlorkalk und durch seine Zusammensetzung erkannt wird.

$C_7H_6N_2S$. Ber. S 21.33. Gef. S 21.24.

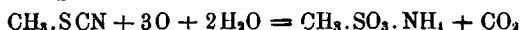
Das Filtrat von der Fällung des μ -Amino-benzothiazols gibt bei der Destillation mit Wasserdampf eine kleine Menge des öligen, charakteristisch chinolinartig riechenden Benzothiazols.

Elektrolytische Oxydation organischer Rhodanverbindungen.

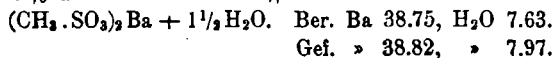
Da Fr. Fichter und W. Wenk¹⁾ das Äthyl-rhodanid durch elektrolytische Oxydation ziemlich glatt in Äthyl-sulfonsäure überführen konnten, haben wir nunmehr die Reaktion ausgedehnt auf Methyl-rhodanid und Methylen-rhodanid. Doch stießen wir auf Hindernisse bei der Durchführung der Oxydation; denn während die zu erwartenden Sulfonsäuren den bekannten chemischen Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Chlor, Chromsäure, Permanganat) gegenüber eine bemerkenswerte Beständigkeit aufweisen, werden sie an einer Platinanode angegriffen, und unter den Bedingungen, unter denen sie aus den Rhodaniden entstehen, z. T. wieder zerstört.

Von aromatischen Rhodaniden untersuchten wir Phenyl-rhodanid und *o*-Nitro-rhodan-benzol auf ihr Verhalten an der Anode; allein bei diesen ist der Verlauf der Reaktion noch weniger glatt, indem der aromatische Kern mit angegriffen wird²⁾ und harzartige, schlecht charakterisierbare Produkte entstehen.

7.3 g Methyl-rhodanid, gelöst in einer Mischung von 150 ccm 50-proz. Essigsäure und 20 ccm konzentrierter Salzsäure, werden bei einer Temperatur von 30—40° an einer Platindrahtnetz-Anode mit der berechneten Strommenge nach der Gleichung:



oxydiert. Eine Tonzelle ist unnötig, als Kathode dient ein Platinblechstreifen. Nach beendeter Oxydation wird die Lösung durch Eindampfen von Salzsäure und Essigsäure befreit und so lange mit Bariumcarbonat behandelt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wobei auch die entstandene Schwefelsäure entfernt wird. So entsteht das Bariumsalz der Methan-sulfonsäure in einer Ausbeute von 70% der berechneten Menge.



6.5 g Methylen-rhodanid, gelöst in 25 ccm Eisessig und 150 ccm 2*n*-Salzsäure, wird an einer Platindrahtnetz-Anode mit der berechneten Strom-

¹⁾ B. 45, 1373 [1912].

²⁾ Fr. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003 [1914].

menge oxydiert; unerwünschte Reduktion wird durch Anwendung einer Zelle vermieden. Der Elektrolyt wird durch Abdampfen von Salzsäure und Essigsäure befreit und in konzentrierter wäßriger Lösung mit Bariumchlorid gefällt. Aus dem Niederschlag wird das in heißem Wasser lösliche Bariumsalz der Methan-disulfosäure durch Auskochen ausgezogen und von reichlich vorhandenem Bariumsulfat getrennt. Die Ausbeute beträgt nur 50% der Theorie infolge der Zerstörung eines großen Teiles der Methylen-disulfosäure an der Anode¹⁾.

$\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 39.52, H_2O 10.38.

Gef. » 39.42, » 10.24.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, April 1915.

142. Julius Meyer und Karl Heider: Über die Darstellung von selensaurem Natrium und von Selensäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juni 1915.)

Die folgende Untersuchung haben wir vorzeitig unterbrechen müssen, da der eine von uns ins Feld zog, und wir veröffentlichen sie in diesem unvollendeten Zustande, da eine Fortsetzung der Untersuchung noch unbestimmte Zeit auf sich warten lassen muß.

Die Darstellung größerer Mengen von Selensäure, von der wir erhebliche Quantitäten zu einer anderen Arbeit benötigten, ist bisher mit Schwierigkeiten verknüpft gewesen, weshalb wir neue Wege suchten, die im Folgenden beschrieben sind. Wir gingen stets von Selen-dioxyd aus, das wir durch Einwirkung von verschiedenen starken Oxydationsmitteln in Selensäure oder ihre Salze zu verwandeln suchten. Das Selen-dioxyd wurde aus gefällttem Selen durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure gewonnen und nach der Methode von Julius Meyer und Josef Jannek gereinigt und umsublimiert²⁾.

I. Oxydation von SeO_2 mit Natriumsuperoxyd.

Zur Darstellung von Natriumselenat hat sich das Natriumsuperoxyd nach unseren Erfahrungen sehr gut bewährt und dürfte die bisher für diesen Zweck verwendeten Oxydationsmittel an Einfachheit der Ausführung und Wirksamkeit bei weitem übertreffen. Zur Dar-

¹⁾ Vergl. Fichter, Z. El. Ch. 20, 471 [1914]; dieselbe Schwierigkeit tritt aber auch bei der Oxydation des Methylen-rhodanids mit Salpetersäure auf, J. Lermontoff, B. 7, 1282 [1874].

²⁾ B. 46, 2876 [1913].