

Monomere, sondern auch die löslichen Polymeren in das unlösliche verwandelt, darf gefolgert werden, daß beim *p*-Vinyl-anisol eine stufenweise Polymerisation stattfindet. Das äther-lösliche hat das kleinste Molekulargewicht. Dann folgt das benzol-lösliche (durch Licht, Wärme oder gekühlte Schwefelsäure entstanden), bis dann schließlich in dem unlöslichen der höchste Grad der Polymerisation erreicht ist. Ähnliche Stufen der Polymerisation finden sich auch bei dem Styrol.

89. H. Kerstein und R. Hoffmann: Gewinnung von freiem Rhodan aus Alkalirhodaniden durch Elektrolyse.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 21. Januar 1924.)

Erst in neuester Zeit ist Söderbäck die Darstellung des freien Radikals der Rhodanwasserstoffsäure, des Rhodans — SCN — gelungen. Die zahlreichen, bis auf Liebig zurückführenden Versuche, bei denen die verschiedensten Oxydationsmittel, wie Chlor, Salpetersäure, Persulfat u. a. zur Verdrängung der Rhodangruppe aus in Lösung bzw. in fester Form befindlichen Rhodaniden von Alkali- oder Schwermetallen verwendet wurden, ergaben nie einwandfreie Resultate. Als Hauptreaktionsprodukt entstand ein mehr oder weniger tiefgelb bis rotgelb gefärbter, amorpher Körper, sogen. »Pseudorhodan«, dessen Zusammensetzung erheblich schwankte.

In seinen »Studien über das freie Rhodan« gibt Söderbäck¹⁾ eine ausführliche Beschreibung desselben. Es gelang aus Silberrhodanid mittels Broms in Schwefelkohlenstoff Rhodan in Freiheit zu setzen, welches in einer Kältemischung aus Äther und fester Kohlensäure in farblosen, rhombischen Krystallen ausfror. Diese waren selbst bei tiefer Temperatur wenig haltbar, oberhalb ihres Schmelzpunktes (ca. — 3°) färbten sie sich rasch dunkelgelb und polymerisierten sich unter Fulmination zu den von früher her bekannten gelbroten Körpern.

Es seien hier einige besonders charakteristische Reaktionen des freien Rhodans angegeben:

1. Bildung von freiem Jod aus wäßrigen Jodid-Lösungen, 2. Bildung von schwarzem Cuprirhodanid aus weißem Cuprorhodanid, 3. Zersetzung mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure (1), Rhodanwasserstoffsäure und Blausäure, 4. Bildung von Eisen(3)-rhodanid aus dem Metall, 5. Rotfärbung der Haut, die später gelb wird.

Ein prinzipiell verschiedenes Verfahren zur Darstellung des freien Rhodans ist gegeben in der Elektrolyse von Rhodaniden, jedoch finden sich in der Literatur über die anodischen Vorgänge nur einige wenige Angaben, die alle übereinstimmend eine Zersetzung des abgeschiedenen Rhodan-Ions und das Auftreten gelber Flocken hervorheben²⁾.

Vorversuche.

Es entstand nun die Frage, ob vielleicht doch, unter Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften des freien Rhodans, eine elektrolytische Darstellung desselben möglich wäre. Die Elektrolyse in wäßriger Lösung schien von vornherein ausgeschlossen in Anbetracht der von Söderbäck festgestellten großen Wasserempfindlichkeit des freien Rhodans. Es kamen somit nur wasserfreie Lösungsmittel in Frage. Außerdem war der Wärmeempfindlichkeit des Radikals Rechnung zu tragen.

¹⁾ A. 419, 270 [1919], mit ausführlichen Literaturangaben.

²⁾ Schlagden-Hauffen, J. Pharm. [3] 44, 100. — Bunge, B. 3, 295 [1870]. — Lidow, Bl. [3] 17, 252 [1884]. — Levi und Voghera, G. 35, 277 [1905].

Anschließend an die Arbeit von Levi und Voghera (l. c.) wurde als Vorversuch eine 15-proz. wasserfreie Lösung von Kaliumrhodanid in Aceton elektrolysiert. Als Elektrolysiergefäß diente ein dicht verschließbares U-Rohr. Erst nach dem vollständigen Abkühlen der Apparatur in Kochsalz-Kältemischung wurde der Strom (0.1—0.15 Amp.) eingeschaltet. Die Anodenlösung färbte sich sofort gelb und trübte sich nach etwa 10 Min. Es wurden mit ihr alle eingangs angegebenen Versuche angestellt, die sämtlich so wie mit Söderbäckschen Lösungen verliefen. Demnach bestand kein Zweifel, daß die Anodenflüssigkeit freies Rhodan enthielt.

Es wurde nun in einer besonderen Apparatur eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die alle im wesentlichen übereinstimmten. Es konnte festgestellt werden, daß die Rhodan-Abscheidung am besten bei bewegten Elektrolyten an möglichst großen Anoden, d. h. bei geringer Stromdichte erfolgte; bei ruhendem Elektrolyten setzten sich an den Kanten der Anode gelbe Wucherungen von Polyrhodan ab. Durch das Rühren ließ sich jedoch die Polymerisation nur verzögern, nicht vermeiden.

Das Aceton wurde von Rhodan stark angegriffen, was sich an dem intensiven, widerlichen Geruch der rotgefärbten Anodenlösungen zu erkennen gab. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich Methylalkohol, in welchem rein gelbe, nur nach Rhodan riechende Anodenlösungen hergestellt werden konnten.

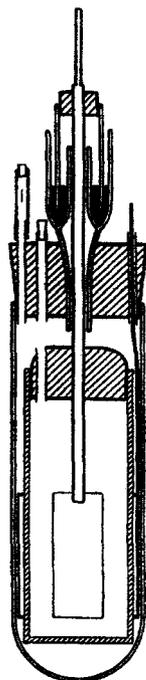
Titration von Rhodanlösungen.

Rhodanlösungen lassen sich sehr genau titrieren. Fügt man sie, wie oben angegeben, zu wäßrigen Jodkaliumlösungen, so wird zwar Jod abgeschieden, aber es findet zugleich eine Reaktion zwischen dem Rhodan und dem Wasser statt (Schwefelsäurebildung). Verwendet man dagegen eine methyllkoholische Jodidlösung, so bildet sich selbst beim Hinzufügen von Wasser zur Jodlösung vor der Titration keine Schwefelsäure, d. h. das Rhodan wird quantitativ in Rhodanid verwandelt und die ihm entsprechende Jodmenge in Freiheit gesetzt.

Apparat zur Darstellung konzentrierter Rhodanlösungen.

Die bisher erhaltenen Rhodanlösungen waren im Höchstfalle halbnormal. Um konzentriertere gewinnen zu können, wurde auf Grund der Vorversuche folgender Apparat konstruiert:

In ein weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr ist als Anode ein Platindrahtnetz dicht an die Wandung eingesetzt (siehe Zeichnung). Von ihr zylindrisch umgeben befindet sich in der Mitte des Gefäßes die Kathode aus einem versilberten Messingspatel, an welchem mittels eines Gummistopfens eine Pukallsche Tonzelle befestigt ist. Der das Glasgefäß dicht verschließende Stopfen enthält eine genau zentrierte Führung für die drehbare »Kathodenzelle«, sowie seitlich angebracht eine Bohrung für die Anode, ferner eine mit dem Kathodenraum korrespondierende Öffnung zum Einfüllen des Elektrolyten, und ein Bunsen-Ventil, durch welches der Anodenraum gefüllt oder aber Lösungsproben entnommen werden können. Eine Queckdildichtung verhindert das Eindringen von Wasserdämpfen zwischen dem Stiel der Kathode und der Glasführung. Die einzelnen Teile haben folgende Maße: Glasgefäß: Länge 15 cm,



innere Weite 49 mm; Tonzelle: Länge 10.9 cm, äußere Weite 43 mm; Anode: Höhe 5 cm, Oberfläche 100 qcm; Kathode: 2×5 cm.

Diese Anordnung zeichnet sich besonders durch folgende Eigenschaften aus: 1. Große, dicht nebeneinander befindliche Elektroden, daher kurzer Stromweg und geringer Elektrolyt-Widerstand. 2. Der im Verhältnis zum Gesamtvolumen kleine Anodenraum ermöglicht die Darstellung starker Rhodanlösungen in kurzer Zeit. 3. Gleichmäßige Rhodan-Konzentration infolge intensiven Rührens durch die große Tonzelle und wirksame Kühlung infolge der großen Oberfläche des Anodenraumes. Als Stromquelle diente eine Batterie von (meistens 5) hintereinandergeschalteten Bleisammlern.

Alkali-trirhodanide.

Die Elektrolysen verliefen in der neuen Anordnung ganz analog den früheren. Auch hier setzte eine Trübung der Anodenlösung ein, ganz einerlei, ob mit Kochsalz-Kältemischung oder mit Gemischen von Alkohol und fester Kohlensäure gekühlt wurde. Die titrimetrische Verfolgung der Rhodan-Abscheidung, besonders des Rhodan-Gehaltes der Anodenlösung im Zeitpunkt der Trübung, ergab die Abhängigkeit der Rhodan-Konzentration beim Einsetzen der Trübung von der Konzentration des verwendeten Elektrolyten. Es seien einige Zahlen aus den Versuchen wiedergegeben:

Vers.-Nr.	33	38	35	39	48
Konzentration des $KSCN$ (NH_4SCN)	$1\frac{1}{2}\text{-}n$	$1\frac{1}{2}\text{-}n$	$2\text{-}n$	$2\text{-}n$	$3\text{-}n$
Amp.	1	2	1	1.5	2.2
Trübng. nach Stdn.	$3\frac{1}{2}$	2	$3\frac{1}{2}$	3	$1\frac{3}{4}$
Tit. (norm. SCN)	1.44	1.7	1.92	2.2	3.44

Es konnte in einer Reihe von quantitativen Bestimmungen gezeigt werden, daß zu dem Zeitpunkt, in dem die Polymerisation einsetzt, auf zwei freie Rhodangruppen gerade eine Molekel Rhodanid im Anodenraum vorhanden ist, daß es sich also um Trirhodanid-Lösungen handelt, die in ihrer Zusammensetzung den Trijodiden entsprechen. Hieraus erklärt sich auch die gelbe Farbe der Anodenlösungen im Gegensatz zu den farblosen Söderbäckschen, was durch folgenden Versuch bestätigt wird: Eine in Schwefelkohlenstoff mittels Broms aus Bleirhodanid dargestellte Rhodanlösung wird mit einer methylalkoholischen Lösung von Kalium-(Ammonium-)rhodanid überschichtet. An der Trennungsschicht färbt sich die Rhodanidlösung intensiv gelb, d. h. das farblose Rhodan lagert sich an farbloses Rhodanid an unter Bildung von gelben Trirhodanid. Diese Lösungen verhalten sich jedoch (mit einer Ausnahme: geringere Empfindlichkeit gegen Wasser) bezüglich ihrer chemischen Reaktionen genau so wie freies Rhodan.

Als Elektrolyt eignet sich besonders Ammoniumrhodanid wegen seiner großen Löslichkeit und der geringen Leitfähigkeit des kathodisch entstehenden Ammoniaks.

Elektrolyse in wäßriger Lösung.

Durch die Anlagerung an Rhodanid wird freies Rhodan gegen Wasser geschützt. Es zersetzt sich nicht bei der Elektrolyse einer gesättigten wäßrigen Lösung von Ammoniumrhodanid (es lassen sich nur geringe Spuren von Schwefelsäure nachweisen), bis nach dem Überschreiten des »Tripunktes«, wo ausschließlich Trirhodanid im Anodenraum vorhanden ist, das nunmehr abgeschiedene Rhodan mit dem Wasser reagiert, was sich an einer deutlichen Schwefelsäurebildung zu erkennen gibt. Die Analyse einer Lösung in diesem Stadium ist weiter unten angegeben.

Die Elektrolyse einer nicht gesättigten wäßrigen Rhodanidlösung liefert neben Trirhodanid alle Zersetzungsprodukte des Rhodans mit Wasser.

End-Elektrolyse in Methylalkohol.

Die Ursache der Trübung in alkohol. Lösung liegt in der großen Wärmeempfindlichkeit der Trirhodanide. Bei sorgfältiger Kühlung (Kochsalz-Kältemischung genügt vollkommen) gelingt es, unbeschadet einer geringfügigen Trübung im »Tripunkte«, das Trirhodanid zu spalten, wobei nach Maßgabe der Rhodanid-Abnahme die Lösung ständig stabiler wird, so daß gegen Versuchsende bei -8° ohne Nachteil elektrolysiert werden kann. Die Erscheinungen bei der Elektrolyse sind kurz folgende: Es findet eine Volumabnahme und Vertiefung der Gelbfärbung der Anodenlösung bis zum Tripunkte statt, worauf gleichzeitig mit der Aufhellung der Farbe eine Volumzunahme einsetzt, die wohl auf der Spaltung des Trirhodanides beruht, auch erfährt die Spannung eine plötzliche Steigerung. Zuletzt sind die Anodenlösungen schwach gelb gefärbt, festes Rhodanid löst sich in ihnen mit gelber Farbe auf; beim Stehen bei Zimmertemperatur flockt aus verd. Lösungen hellgelbes Polyrhodan aus, konzentrierte Lösungen polymerisieren mit großer Heftigkeit zu ziegelrot gefärbten Körpern.

Das elektrolytisch abgeschiedene Rhodan ist im Gegensatz zu molekularem imstande, sich mit einer Silber-Anode quantitativ in Rhodanid umzusetzen (desgleichen mit Eisen, Aluminium).

Gewinnung von krystallisiertem Rhodan durch Eindampfen von Anodenlösungen.

Ein Versuch, krystallisiertes Ammoniumtrirhodanid durch Einengen einer Lösung darzustellen, scheiterte an deren Unbeständigkeit. Die Substanz befand sich in einem mit Kochsalz-Kältemischung gekühlten Vakuum-Destillierkolben, die Vorlage in Alkohol-Kohlensäure-Mischung; der Druck betrug 6 mm Hg. Einige Zeit blieb die Lösung klar, sie trübte sich aber bald so stark, daß es zwecklos war, den Versuch fortzusetzen.

Indessen gelang es, durch End-Elektrolyse erhaltene Anodenlösungen auf diese Weise einzudampfen. Um den Methylalkohol quantitativ zu entfernen, wurde im Vakuum einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe so lange destilliert, bis sich in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage nichts mehr kondensierte. Die Substanz blieb dabei vollkommen klar, sogar bei -6° trat keine Zersetzung ein.

Das erhaltene Produkt stellte ein dickflüssiges, rotgelbes Öl dar, welches bei -70° vollkommen fest wurde, und aus dem sich, längere Zeit (18 Stdn.) bei dieser Temperatur aufbewahrt, kleine Krystalle an der Oberfläche ausschieden. Der großen Zähigkeit der Substanz wegen machte die Krystallisation nur langsam Fortschritte, sie ließ sich aber beschleunigen durch Entfernen der Masse aus der Kältemischung, worauf sich beim Umschütteln ein Krystallbrei bildete. Unter dem Mikroskop waren rhombische Tafeln erkennbar.

Das Rhodan verflüchtigte sich z. T. bei der Destillation mit den Methylalkohol-Dämpfen, und zwar war es im Destillat in konstanter Konzentration enthalten (0.08-n.). Diese Flüchtigkeit des Rhodans, die auch bei gewöhnlichem Druck vorhanden ist, machte sich an einer starken Nebelbildung bemerkbar, die stets eintrat, wenn man an einem Glasstab einen Tropfen Ammoniak über eine Rhodanlösung hielt.

Daß es sich bei der festen Masse um farblose Krystalle handelte, konnte durch folgende Versuche bewiesen werden: 1. Durch teilweises Auskrystallisieren und Ausgießen der Mutterlauge wurde eine jedesmal heller werdende Substanz erhalten, in der sich festes Ammoniumrhodanid mit rotgelber Farbe auflöste. 2. Ammoniumtrirhodanid ist in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, es läßt sich mit diesem das Rhodan aus der Krystallmasse extrahieren. Bei genügender Konzentration (2-n.) friert es bei -70° in farblosen Krystallen aus.

Söderbäck hatte festgestellt (l.c.), daß Lösungen von Rhodan in Schwefelkohlenstoff bzw. die daraus erhaltenen Krystalle zersetzlich, dagegen ätherische Lösungen haltbarer sind. Beim Übergießen der Krystallmasse mit stark gekühltem Äther zwecks Gewinnung von haltbaren rhodanidfreien Rhodanlösungen traten jedoch augenblicklich gelbe Flocken auf, und die Lösung war selbst bei -70° nicht beständig.

Die Krystallmasse enthielt ca. 80% freies Rhodan neben 20% Rhodanid. Bei Zimmertemperatur polymerisierte sie sich unter Fulmination zu einem ziegelrot gefärbten Produkt.

Quantitative Bestimmung von Rhodanid neben Rhodan.

Der Rhodanid-Gehalt einer Rhodanlösung läßt sich nach folgender Methode ermitteln. Die Analyse erfordert die Bestimmung: 1. des Rhodans durch Titration, 2. des gesamten Rhodanid-Gehaltes nach dem Überführen des freien Rhodans in Rhodanid mittels Kaliumjodids. Aus der Differenz vom Gesamtrhodanid und Rhodan-Rhodanid ergibt sich die Menge des vorhandenen Rhodanids.

Lösung (2) wird mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt und das Rhodanid zusammen mit dem Jodid mit Silbernitrat ausgefällt bzw. titriert, wenn man den Titer und das Volumen der verwendeten Jodidlösung kennt. In diesem Falle ergibt sich das Rhodanid durch Subtraktion der dem Jodid entsprechenden Silbermenge vom Gesamtverbrauch derselben. Andernfalls kocht man den Silber-Niederschlag mit konz. Salpetersäure, um das Rhodansilber zu zersetzen, und titriert das daraus entstandene Silbernitrat³⁾.

Analysen.

1. Der »Tripunkt« in wäßriger Lösung.

Elektrolyt: 8.5-n. NH_4SCN ;	Titration: Gesamtrhodan	12.73-n.
	Rhodan(frei)	8.35-n.
	<u>Rhodanid</u>	<u>4.83-n.</u>

$$\text{Rhodan:Rhodanid} = 8.35:4.38; (2 \times 4.38 = 8.76).$$

In alkohol. Lösung läßt sich der Tripunkt mit einiger Genauigkeit colorimetrisch auslesen.

2. Analyse des krystallisierten Körpers.

Elektrolyt 3-n. $\text{NH}_4\text{SCN}/\text{CH}_3\text{OH}$; 3.0—0.25 Amp. ca. 9 Stdn. Versuchsdauer.

a) Analyse der Anodenlösung.

Rhodan-Titration: 1 ccm Lösung entspr.	63.26 ccm $\frac{n}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
	<u>63.15 ccm $\frac{n}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$</u>

Gesamtrhodan 7.44-n. Mittelwert: 63.2 ccm.

Rhodan (frei) 6.32-n. = 0.367 g pro ccm

NH_4SCN 1.12-n. = 0.085 g pro ccm

Substanzmenge 0.452 g pro ccm.

³⁾ siehe Treadwell, Quant. Anal., 9. Aufl., S. 620.

Berechnung des Schwefel-Gehaltes auf Grund der Titration:

100 Tle. Substanz enthalten	81.2 Tle. SCN	= 44.8% S
	18.8 Tle. NH ₄ SCN	= 7.9% S
		52.7% S.

b) Schwefel-Gehalt des kristallisierten Körpers.

Mittelwert: 52.3 ± 0.1% S.

Abweichung vom Titrationswert: 0.4%.

Die gute Übereinstimmung der Werte ist ein weiterer Beweis für die Brauchbarkeit der Titration des freien Rhodans.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß es gelingt, sowohl in alkoholischen wie in wäßrigen Lösungen auf elektrolytischem Wege aus Alkalirhodaniden freies Rhodan herzustellen. Es findet eine Anlagerung des Rhodans an Rhodanid zu gelbem Trirhodanid Me(SCN)₃ statt (analog den Trijodiden), welches sich bis auf die geringere Empfindlichkeit gegen Wasser chemisch genau so verhält wie freies Rhodan. Lösungen von Rhodan in Methylalkohol lassen sich durch Eindampfen zur Krystallisation bringen.

Die Strömausbeute bis zum Tripunkte beträgt je nach der Konzentration des Elektrolyten 75—90%.

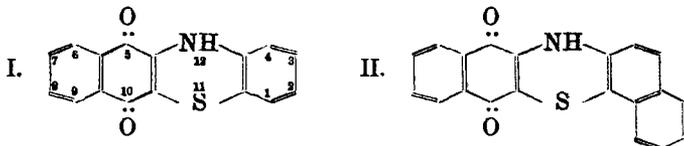
90. K. Fries und E. Köhler: Chinone anellierter Ringsysteme mit austauschfähigem Halogen im nicht-chinoiden Kern.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 15. Januar 1924.)

Eine in den Annalen erschienene Mitteilung von Fries und Kerkow¹⁾ berichtet über parachinoide Verbindungen aus der Reihe des linearen Dibenzo-*p*-thiazins, die, vom Dichlor-2.3-naphthochinon-1.4 ausgehend, leicht zugänglich sind, und deren einfachster Vertreter das *lin*-[Benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (I) ist. Diese formal dem Anthrachinon oder seinen Derivaten vergleichbaren Verbindungen haben den Charakter von Küpenfarbstoffen, und wenn auch der Prototyp selbst aus der Küpe auf die pflanzliche Faser nicht und auf die tierische nur schwach aufzieht, so läßt sich doch dieser Mangel durch Einführung geeigneter Substituenten in den Benzol- oder Naphthalin-Kern beheben.

In der angeführten Arbeit ist bereits der Weg bezeichnet, den man einschlagen kann, um im Benzolkern substituierte Vertreter dieser Farbstoffe zu gewinnen oder solche, die an Stelle des anellierten Benzolrings andere Ringsysteme enthalten. Ihm folgend, ist ein im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenes [Dinaphtho-*p*-thiazin]-chinon, das Benzo-1.2-[*lin*-benzo-naphtho-*p*-thiazin]-chinon-5.10 (II), erhalten worden.



Weniger einfach gestaltet sich die Darstellung von Verbindungen dieser Reihe, die Substituenten — insbesondere solche, die als Auxochrome wirken — im Naphthalinring tragen, weil dazu entsprechend substituierte Abkömmlinge des Dichlor-2.3-naphthochinons-1.4 benötigt werden, für deren Gewinnung bisher kein leicht

¹⁾ A. 427, 281 [1921].