

Da das Rhodantrichlorid mit dem abdestillierten Lösungsmittel zum Teil übergang, benutzten wir bei weiteren Versuchen Rhodanlösungen in Äthylbromid. 30 g Bleirhodanid setzte man mit 14 g Brom in 200 ccm Bromäthyl um, filtrierte und leitete in die gekühlte Lösung einen lebhaften Chlorstrom bis zur dunklen Gelbfärbung ein. Nach Filtration zur Beseitigung des in kleiner Menge gebildeten Hydrochlorids destillierten bei 20 mm zwischen 54° und 56° rund 8 g des Trichlorids als äußerst stechend riechendes und zu Tränen reizendes Öl von gelber Farbe über. Bei normalem Druck destillierte es nahezu unzersetzt zwischen 152° und 153°.

Zur Analyse wurde ein durch 2-malige Vakuumdestillation gereinigtes Präparat benutzt.

0.2864 g Sbst.: 0.0790 g CO₂, 0.0001 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.5173 g AgCl. — 0.2026 g Sbst.: 0.2832 g BaSO₄. — 0.2175 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 758 mm).

(SCN)Cl₃. Ber. C 7.3, H 0.0, Cl 64.6, S 19.5, N 8.5. Gef. C 7.5, H 0.04, Cl 63.9, S 19.2, N 8.8.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.6332 g Sbst. in 18.2 g Benzol: Depression 1.06°.

Ber. Mol.-Gew. 164. Gef. Mol.-Gew. 164.

Zersetzung mit Wasser.

1 g Trichlorid mit 30 ccm Wasser versetzt. In der Kälte trat bei kräftigem Durchschütteln langsam eine milchige Trübung ein. Auf dem Wasserbad erwärmt, machte sich ein äußerst stechender Geruch einer leicht flüchtigen Substanz (Chlorocyan?) bemerkbar. Rückstand Schwefel, in der Lösung Rhodanwasserstoffsäure, Blausäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, in üblicher Weise erkennbar.

1 g Substanz mit 30 ccm 10-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad erhitzt. Schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff (Bleipapier wird geschwärzt) und Ammoniak erkennbar. Dann beobachteten wir ein leicht bewegliches, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmendes Öl von intensivem Geruch, das bei längerem Erwärmen verschwand. Beim Ansäuern der Flüssigkeit entwich Kohlendioxyd. Die in üblicher Weise ausgeführte qualitative Analyse bewies die Anwesenheit von Blausäure (wenig), Rhodanwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, schwefliger Säure, Thioschwefelsäure und Schwefelsäure.

187. H. P. Kaufmann und P. Gaertner: Titrations mit freiem Rhodan.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1924.)

Bei präparativen Arbeiten mit freiem Rhodan, dargestellt aus Rhodaniden (Bleirhodanid) und Brom, kann man mit ausreichender Genauigkeit dessen Menge aus der des verwandten Broms berechnen. Zur Ausführung von Versuchen, die in der nächstfolgenden Abhandlung beschrieben werden, benötigten wir jedoch eine völlig exakte Methode der Bestimmung von Rhodan in organischen Lösungsmitteln.

E. Söderbeck¹⁾ hat Rhodan, gelöst in Kohlenstofftetrachlorid und Äthylbromid, durch Zusatz von alkohol. Cadmiumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen versucht. Die erhaltenen Werte entsprachen teils dem Titer der zur Darstellung des Rhodans benutzten Bromlösungen, teils zeigten sie aber Abweichungen bis zu 20%. Der direkte Vergleich von Brom- und Rhodanlösungen ist dadurch er-

¹⁾ A. 419, 217 [1919].

schwert, daß, auch bei sorgfältigem Auswaschen des gebildeten Blei- oder Silber-rhodaids, Rhodan eingeschlossen oder adsorbiert werden kann, eine Gefahr, die immer besteht, wenn aus nahezu unlöslichen Stoffen wiederum Stoffe des gleichen Lösungsgrades entstehen. N. Bjerrum und A. Kirschner²⁾ haben wäßrige Rhodanlösungen mit Alkalijodid bestimmt, doch war die Menge des titrierten Rhodans vorher nicht bekannt.

Schüttelt man Rhodanlösungen in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Kohlenstofftetrachlorid, mit Wasser kräftig durch, so tritt auf Zusatz von Kaliumjodid eine Jod-Ausscheidung nicht mehr ein. Man könnte daher an eine sich augenblicklich abspielende hydrolytische Spaltung des Rhodans denken, doch haben N. Bjerrum und A. Kirschner bei genauer Untersuchung der Kinetik der Reaktion bewiesen, daß Rhodan in Wasser unzersetzt gelöst sein kann, wenn auch nur — zumal bei geringer Wasserstoff- und Rhodan-ionen-Konzentration — für eine äußerst begrenzte Zeitdauer. Diese genügt jedoch, um bei Gegenwart von gelöstem Jodid eine Verdrängung des Jods zu ermöglichen. Da es sich dabei um eine Reaktion mit ionisiertem Jod handelt, so verläuft sie mit einer Geschwindigkeit, die so viel größer ist als die der Hydrolyse, daß letztere praktisch nicht eintritt. In der Tat sind bei einem genügend großen Überschuß von Alkalijodid die mit Wasser entstehenden Zersetzungsprodukte (Schwefelsäure, Cyanwasserstoffsäure) nicht nachweisbar. Auf Grund dieser Überlegung haben wir das in organischen Lösungsmitteln befindliche Rhodan mit wäßrigem Kaliumjodid umgesetzt und das ausgeschiedene Jod titriert. Gleichzeitig sollte in nachstehend beschriebenen Versuchen eine Abhängigkeit von verschiedenen Mengen sowohl vorhandenen Wassers als auch organischen Lösungsmittels festgestellt werden.

Benutzt wurde eine auf Grund der Menge des verwandten Broms ungefähr $n_{/10}$ -Rhodanlösung in Tetrachlorkohlenstoff und $n_{/10}$ -wäßrige Kaliumjodid-Lösung.

a) Jø 10 ccm SCN.	ccm $n_{/10}$ -KJ + ccm H ₂ O:	20	20 + 5	20 + 8	20 + 10
	ccm $n_{/10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	10.55	10.53	10.53	10.56
b) Jø 20 ccm $n_{/10}$ -KJ.	ccm SCN + ccm CCl ₄ :	10	10 + 5	10 + 10	10 + 15
	ccm $n_{/10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃ :	10.55	10.52	10.54	10.55

Die Werte sind völlig übereinstimmend, wie auch folgende Titration einer anderen Rhodanlösung lehrte.

10 ccm SCN + 4 ccm $n_{/2}$ -KJ	10.83 ccm $n_{/10}$ -Na ₂ S ₂ O ₃
» » » + 7.5 » $n_{/5}$ - »	10.77 » » - »
» » » + 15 » $n_{/7.5}$ - »	10.80 » » - »
» » » + 20 » $n_{/10}$ - »	10.82 » » - »

Um die titrimetrisch ermittelten Werte zu kontrollieren, verglichen wir sie weiterhin mit dem gravimetrisch — durch Oxydation des Rhodans, bzw. der bei der Hydrolyse gebildeten Rhodanwasserstoffsäure, mit Bromwasser — bestimmten Rhodan-Gehalt der Lösungen:

Je 10 ccm einer ungefähr $n_{/5}$ -Rhodanlösung mit KJ versetzt und das Jod titriert. Mittel mehrerer Versuche 23.18 $n_{/10}$ -Na₂S₂O₃ = 0.1346 g Rhodan. Zum Kontrollversuch je 10 ccm der Lösung mit verd. Kalilauge hydrolysiert, Bromwasser zugesetzt, auf dem Wasserbad erwärmt (wobei gleichzeitig das Chloroform entweicht), angesäuert, mit Bariumchlorid gefällt. a) 0.5391 g BaSO₄ = 0.1342 g SCN. b) 0.5400 g BaSO₄ = 0.1344 g SCN.

Wir führen die Titration des Rhodans mit wäßrigem Alkalijodid gewöhnlich so aus, daß die Rhodanlösung aus der Bürette in einen völlig trocknen Schüttelkolben fließt, die wäßrige Jodidlösung (Überschuß mindestens das Doppelte der äquivalenten

²⁾ Die Rhodanide des Goldes. Host & Sohn, Kopenhagen 1918.

Menge) zugesetzt und kräftig durchgeschüttelt wird. Die Titration des Jods kann bei Rhodan in Lösungsmitteln, die Jod mit violetter Farbe lösen, ohne Stärke als Indicator sehr gut durchgeführt werden.

Nachdem die Titration von Rhodan in der geschilderten Weise von uns schon vielfach benutzt worden war — worüber wir bereits berichteten —, erschien vor kurzem in diesen »Berichten« eine Abhandlung von A. Kerstein und R. Hoffmann³⁾ über die Gewinnung von freiem Rhodan aus Alkalirhodaniden durch Elektrolyse, in der eine titrimetrische Bestimmung des Rhodans erwähnt wird. Die Angabe, daß Rhodan mit wäßrigem Kaliumjodid eine teilweise Hydrolyse erleidet, können wir für unsere Versuchsbedingungen^{3a)} nicht bestätigen. Schwefelsäure war nicht nachzuweisen. Wir nehmen an, daß die widersprechenden Ergebnisse darauf zurückzuführen sind, daß die genannten Autoren einen geringen Überschuß von Kaliumjodid benutzten. Wir haben alkohol. Jodid-Lösung, meist Natriumjodid in Äthylalkohol, nur dann angewandt, wenn der Zusatz von wäßrigen Jodid-Lösungen eine unliebsame Abscheidung rhodanierter Stoffe, die die Erkennung des Endpunktes der Titration störten, zur Folge hatte. Daß aber wäßrige Kaliumjodid-Lösung und alkohol. Natriumjodid-Lösung völlig übereinstimmende Werte ergeben, beweist folgender Versuch:

Je 10 ccm einer ungefähr N_{10} -Rhodanlösung wurden mit wechselnden Mengen Kaliumjodid in Wasser und Natriumjodid in Alkohol versetzt.

10 ccm $\frac{1}{5}$ -KJ: Verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 9,86, 9,8, 9,8.

» » $\frac{1}{5}$ -NaJ: » » » » 9,85, 9,88, 9,8.

Mit alkohol. Natriumjodid titrierte Rhodanlösungen geben, wenn sie vor der Titration mit Natriumthiosulfat längere Zeit stehen, infolge Oxydation des Jodids leicht zu hohe Werte.

Auf Grund der beschriebenen, verhältnismäßig einfachen Methode der Gehaltsbestimmung von Rhodanlösungen kann man letztere zur titrimetrischen Analyse von Stoffen, die mit Rhodan quantitativ auf bekannte Weise reagieren, heranziehen. Derartige, bisher nur auf indirektem Wege mögliche, Titrationsverfahren fassen wir — gemeinsam mit der bisher in der Maßanalyse üblichen Verwendung von Rhodaniden — unter dem Namen Rhodanometrie zusammen. Das titrimetrische Anwendungsgebiet des freien Rhodans ist jedoch begrenzt. Seine Zersetzlichkeit verlangt verschiedene Vorsichtsmaßregeln, und es wird noch umfangreicher Untersuchungen bedürfen, ehe man Fälle einer praktischen Anwendung der Titration mit freiem Rhodan empfehlen kann. Bei letzterer sind besonders zwei Punkte zu beachten: die Hydrolyse und die Polymerisation des Rhodans. Erstere bedingt die Verwendung völlig trockener Gefäße und wasserfreier Lösungsmittel bis zu dem Augenblick der Ausführung der Titration, letztere beschränkt die Haltbarkeit der Rhodanlösungen. Nur in wenigen, völlig wasserfreien und mit äußerster Sorgfalt gereinigten Lösungsmitteln hält sich das Rhodan längere Zeit unverändert.

Über die Polymerisation des Rhodans und ihre Abhängigkeit von äußeren Einflüssen, vor allem Bestrahlung, werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten. Erwähnt sei nur, daß bei Lichtabschluß aufbewahrte N_{10} -Lösungen des Rhodans in Tetrachlorkohlenstoff nahezu 3 Wochen haltbar sind.

Titration in Wasser gelöster Stoffe mit Rhodan.

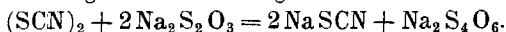
Die Beobachtung, daß Rhodan mit wäßrigem Kaliumjodid — einen genügenden Überschuß vorausgesetzt — sich quantitativ umsetzt, führte zur

³⁾ B. 57, 491 [1924]. ^{3a)} und die von uns benutzten Lösungsmittel.

Untersuchung anderer anorganischer Stoffe in wäßriger Lösung. Es gelang uns nachzuweisen, daß sich Rhodan z. B. mit Natriumthiosulfat und Schwefelwasserstoff quantitativ zur Reaktion bringen läßt, daß also bei Gegenwart einer genügenden Menge ionisierter Bestandteile dieser Verbindungen eine Hydrolyse des Rhodans nicht eintritt. Letztere beansprucht die geringe Menge ionisierten Wassers und setzt bei weiterem Verlauf eine Nachionisierung voraus. Trifft dagegen das Rhodan auf weitgehend ionisierte Stoffe, mit denen es sich leicht umsetzt, so spielen sich die der Titration zugrunde liegenden Reaktionen so viel schneller ab, daß die Hydrolyse praktisch nicht eintritt. Man bringt also bei derartigen Titrationen das wasserempfindliche Rhodan, durch das organische Lösungsmittel geschützt, an die in wäßriger Lösung befindlichen Ionen heran.

Natriumthiosulfat⁴⁾.

Wir erwarteten folgende Umsetzung:



Den theoretischen Voraussetzungen folgend, brachten wir zur qualitativen Untersuchung zunächst einen starken Überschuß von Thiosulfat zur Anwendung, indem wir eine $n/5$ -Rhodanlösung in Tetrachlorkohlenstoff mit der gleichen Menge einer $n/1$ -Thiosulfatlösung kräftig durchschüttelten. Die abgetrennte wäßrige Schicht enthielt weder Schwefelsäure noch Cyanwasserstoffsäure, eine Hydrolyse des Rhodans war demnach nicht eingetreten.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Konzentration der Lösungen gewechselt, um zu sehen, welcher Überschuß an Thiosulfat nötig ist. Frisch bereitete Lösungen des Rhodans, verschiedenen Titers, versetzte man mit $n/10$ -Thiosulfat, schüttelte um und titrierte die Menge des nicht verbrauchten Thiosulfats mit Jod zurück.

Titration einer $n/5$ -Rhodanlösung mit $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$n/5$ -Rhodan	$n/10$ -Natriumthiosulfat	$n/10$ -Jod	Gef. Rhodan
10 ccm	30 ccm	14.4 ccm	7.8 ccm
10 »	30 »	13.8 »	8.1 »
10 »	30 »	13.8 »	8.1 »
10 »	30 »	14.8 »	7.6 »

Man sieht, daß bei dem benutzten Konzentrationsverhältnis eine teilweise Hydrolyse stattgefunden hat.

Titration einer $n/2$ -Rhodanlösung mit $n/2$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$n/2$ -Rhodan	$n/2$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$n/2$ -Jod	Gef. $n/2$ -Rhodan
10 ccm	15 ccm	5.3 ccm	9.7 ccm
10 »	15 »	5.6 »	9.4 »
10 »	20 »	10.19 »	9.81 »
10 »	20 »	10.2 »	9.8 »
10 »	25 »	15.08 »	9.92 »
10 »	25 »	15.0 »	10.0 »
10 »	25 »	15.05 »	9.95 »

Die Konzentration der Rhodanlösung bedingte hier eine Darstellung in Chloroform. Bei einem genügenden Überschuß von Natriumthiosulfat wurde die Menge des angewandten Rhodans mit befriedigender Genauigkeit zurückgefunden.

Exakteste Werte erhielten wir bei Anwendung von $n/20$ -Rhodan, $n/10$ -Natriumthiosulfat und $n/10$ -Jod. Hier entsprach die Menge des gefundenen Rhodans genau der angewandten.

Nach vorstehenden Versuchen kann festgestellt werden: Rhodan, in organischen Lösungsmitteln gelöst, reagiert mit wäßrigen Natrium-

⁴⁾ Nach Titration des Hrn. E. Richter.

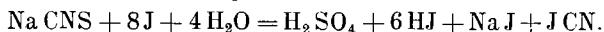
thiosulfat-Lösungen, bei genügendem Überschuß der letzteren, quantitativ im Sinne der Gleichung: $(\text{SCN})_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3'' = 2\text{SCN}' + \text{S}_4\text{O}_6''$.

Die Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Rhodan⁴⁾.

H. Lecher und M. Wittwer^{4a)} haben durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in ätherische Rhodanlösungen das Rhodan-Analogon des Schwefelchlorids, das Schwefelrhodanid, erhalten: $2(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{S}(\text{SCN})_2 + 2\text{HSCN}$.

Ganz anders mußten die Verhältnisse liegen, wenn Rhodan mit ionisiertem Schwefelwasserstoff zur Umsetzung gebracht wurde. Hier erwarteten wir eine Reaktion im Sinne der Gleichung: $(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HSCN} + \text{S}$.

Zur qualitativen Prüfung wurde Rhodan, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit Schwefelwasserstoff-Wasser im Überschuß versetzt. Beim Umschütteln trat sofortige Ausscheidung von fein verteiltem Schwefel ein. In der abgetrennten wäßrigen Schicht war nur Rhodanwasserstoffsäure, nicht aber Schwefelsäure oder Blausäure nachzuweisen. Zu quantitativen Versuchen wurde frisch bereitetes Schwefelwasserstoff-Wasser von ungefähr $1/10$ -Normalität gegen Jodlösung eingestellt. Dazu kam eine Rhodanlösung bekannten Gehaltes. Bei der Rücktitration des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mußte von einem Zusatz von primärem Natriumcarbonat abgesehen werden, da dieses folgende störende Reaktion veranlaßt⁵⁾:



Bei Verwendung von Rhodanlösungen in Tetrachlorkohlenstoff störte der ausgeschiedene Schwefel die Titration des Jods, zumal bei Verwendung von Stärke. Deshalb nahmen wir Rhodanlösungen in Schwefelkohlenstoff. 10 ccm einer solchen verdrängten aus wäßrigem Kaliumjodid eine 4.3 bzw. 4.35 ccm $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechende Jodmenge. Die gleiche Lösung wurde zur Umsetzung mit $n/10$ -Schwefelwasserstoff-Wasser benutzt:

ccm Rhodan	ccm $n/10$ - H_2S	$n/10$ -Jod	$n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$n/10$ -Rhodan gef.
10	16	20	8.2	4.2
10	16	20	8.4	4.4
10	16	20	8.4	4.4
10	16	20	8.3	4.3

Rhodanlösungen reagieren also mit überschüssigem Schwefelwasserstoff-Wasser quantitativ nach: $(\text{SCN})_2 + \text{S}'' \rightarrow 2\text{SCN}' + \text{S}$.

Titration in organischen Lösungsmitteln gelöster Stoffe mit Rhodan.

Dieser Fall ist gegeben bei dem Versuch, Enole mit Rhodan zu titrieren; darüber wird in der nächstfolgenden Abhandlung ausführlicher berichtet. In rein organischen Lösungsmitteln reagiert Rhodan nur in wenigen der bisher untersuchten Fälle mit größerer Geschwindigkeit; meist brauchen die sich abspielenden Umsetzungen längere Zeit. Durch Anwendung eines reichlichen Überschusses und Auswahl bestimmter Lösungsmittel können sie beschleunigt und damit die Gefahren einer Polymerisation des Rhodans beseitigt werden. Ein Beispiel rascher Rhodanierung bietet das Antipyrin.

Antipyrin: Früher⁶⁾ wurden bereits die Formeln mitgeteilt, nach denen Antipyrin und Rhodan reagieren:

4) Nach Titrationen des Hrn. E. Richter. 4a) B. 55, 1482 [1922].

5) Rupp, B. 35, 2191 [1902].

6) H. P. Kaufmann und J. Liepe, B. 56, 2516 [1923].

Zur quantitativen Verfolgung der Reaktion versetzten wir je 10 ccm einer n_{20} -Antipyrinlösung in reinstem Kohlenstofftetrachlorid (0.9406 g in 100 ccm) mit 20 ccm einer n_{10} -Rhodanlösung im gleichen Lösungsmittel. Es trat milchige Trübung der Lösung, jedoch keine Fällung ein. Nach schnellem Umschwenken setzte man sofort ca. 10 ccm alkohol. Natriumjodid (n_{15}) zu und titrierte das ausgeschiedene Jod. Verbrauch an n_{10} -Thiosulfat, im Mittel mehrerer Versuche, 10.09 ccm; daraus berechnet sich ein Verbrauch von n_{10} -Rhodanlösung für 10 ccm der n_{20} -Antipyrinlösung von 9.91 ccm. Bezogen auf den Prozentgehalt der Lösung: gef. 0.93 %, ber. 0.94 %.

α -Naphthol: α -Naphthol gibt bei Umsetzung mit Rhodan 4-Rhodan-naphthol-1⁷⁾: $C_{10}H_7(OH)^1 + (SCN)_2 = C_{10}H_6(OH)^1 \cdot (SCN)^4 + HSCN$.

Zu einer n_{20} - α -Naphthol-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gab man die doppelte der theoretisch notwendigen Menge einer n_{10} -Rhodanlösung im gleichen Lösungsmittel. Die anfangs auftretende und rasch wieder verschwindende citronengelbe Farbe der Lösung kann dahin aufgefaßt werden, daß primär ein Dirhodan-Derivat entsteht, das sofort Rhodanwasserstoffsäure abspaltet und in das farblose Monorhodanid übergeht. Nach bestimmten Zeiten wurde der Überschuß des Rhodans in der üblichen Weise zurückeritriert.

ccm n_{20} - α -Naphthol	ccm n_{10} -Rhodan	Zeit	ccm verbrauchtes Rhodan (n_{10})
5	10	sofort	2.42
5	10	5 Min.	4.93
5	10	10 »	4.93
5	10	15 »	4.98
5	10	25 »	4.96

β -Naphthol: β -Naphthol reagiert mit Rhodan unter Bildung von 1-Rhodan-naphthol-2⁸⁾.

Zur Titration wurde in der bei dem α -Naphthol beschriebenen Weise gearbeitet, doch war die Reaktionsgeschwindigkeit in Tetrachlorkohlenstoff geringer, weshalb wir einen weiteren Versuch in Nitromethan anstellten.

a) In Tetrachlorkohlenstoff.

ccm n_{20} - β -Naphthol	ccm n_{10} -Rhodan	Zeit	ccm verbrauchtes Rhodan (n_{10})
5	15	15 Min.	1.68
5	15	30 »	2.72
5	15	60 »	4.93
5	15	65 »	4.97
5	15	75 »	4.92

b) In Nitromethan.

β -Naphthol g	n_{10} -Rhodan ccm	Zeit	verbrauchtes Rhodan (n_{10}) ccm	Gef. β -Naphthol
0.0517	5	14 Min.	7.01	0.0506
0.0633	5	18 »	8.84	0.0635
0.0545	5	20 »	7.52	0.0542

Thymol: Die Titration wurde in Nitromethan ausgeführt, indem je 5 ccm einer n_{10} -Thymol-Lösung mit einem reichlichen Überschuß einer n_{10} -Rhodanlösung, beide in Nitromethan hergestellt, versetzt wurden.

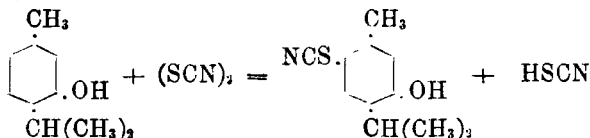
ccm n_{10} -Thymol-Lösung	ccm n_{10} -Rhodan	Zeit	ccm verbrauchtes Rhodan (n_{10})
5	7	5 Min.	8.7
5	7	10 »	9.72
5	7	15 »	9.86

Aus der Tabelle ist mit genügender Genauigkeit zu ersehen, daß je 1 Mol. Rhodan und Thymol in Reaktion treten. Das Einwirkungsprodukt isolierten

⁷⁾ H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 144 [1923].

⁸⁾ loc. cit.

wir auf präparativem Wege als geruchlosen, in gelben Nadeln kristallisierenden Stoff vom Schmp. 108—109°, den wir als 3-Methyl-4-rhodan-6-isopropyl-phenol ansprechen:



Zu einer Rhodanlösung, aus 1,6 g Brom in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff und der genügenden Menge Bleirhodanid gewonnen, kamen 1,5 g Thymol im gleichen Lösungsmittel. Das Reaktionsgemisch blieb längere Zeit im Licht stehen, wobei die Entwicklung von Rhodanwasserstoffsäure zu erkennen war. Nach 2 Stdn. begann ein Teil des Rhodans sich zu polymerisieren. Nach Beendigung der Reaktion filtrierte man und saugte im Vakuum das Lösungsmittel ab. Der gelbe, noch stark thymol-haltige Rückstand wurde öfters aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. In diesem Lösungsmittel ist das Rhodan-thymol schwer löslich, doch wird die Löslichkeit durch die Gegenwart von Thymol stark begünstigt. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 108—109°.

0,1035 g Subst.: 0,1184 g BaSO₄.

C₁₁H₁₃OSN. Ber. S 15,47. Gef. S 15,71.

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure tritt Mercaptan-Geruch auf; Bleiacetat und Quecksilberchlorid scheiden aus der Reaktionsflüssigkeit charakteristisch gefärbte Salze ab. Das in Freiheit gesetzte Mercaptan geht durch Oxydation in ein tief gelb gefärbtes Disulfid über. Über die letztgenannten Verbindungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

188. H. P. Kaufmann und G. Wolff: Die rhodanometrische Bestimmung von Enolen (Keto-Enol-Desmotropie, III.¹⁾).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. April 1924.)

Voraussetzungen für eine quantitative Analyse von Enolen mit freiem Rhodan sind: eine exakte Bestimmungsmethode des Rhodans und seine glatte Umsetzung mit ungesättigten Verbindungen. Beide Fragen sind untersucht worden. Die voranstehende Abhandlung behandelt eine indirekte titrimetrische Bestimmung des Rhodans, die in bezug auf Genauigkeit und schnelle Arbeitsweise durchaus befriedigt. Weiterhin konnte in zahlreichen Fällen der Beweis erbracht werden, daß Rhodan zu Additionsreaktionen befähigt ist²⁾. Sie spielen sich allerdings weit träger ab als die des Broms. Da das Verhältnis von Geschwindigkeit der Rhodan-Addition und Umlagerung Enol \rightleftharpoons Keton von ausschlaggebender Bedeutung ist, so erschien die Durchführbarkeit einer rhodanometrischen Bestimmung von Enolen zweifelhaft.

Versuche mit Acetessigestern.

Die Einwirkung von Rhodan auf Acetessigestern haben wir früher beschrieben³⁾. Bei nachstehenden Versuchen versetzte man abgewogene Mengen des Gleichgewichts-Esters mit Rhodanlösungen bekannten Titors im Überschuß und titrierte die Menge des nicht verbrauchten Rhodans in der üblichen Weise zurück.

¹⁾ Frühere Mitteilungen: A. 429, 247 [1922]; B. 56, 2521 [1923].

²⁾ H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923]; B. 56, 2514 [1923].

³⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923].