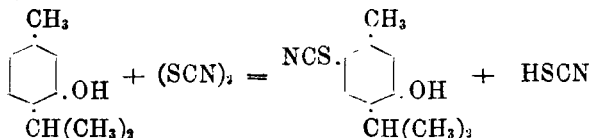


wir auf präparativem Wege als geruchlosen, in gelben Nadeln kristallisierenden Stoff vom Schmp. 108—109°, den wir als 3-Methyl-4-rhodan-6-isopropyl-phenol ansprechen:



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 BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>OSN. 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.<sup>1)</sup>).

[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 ist<sup>2)</sup>. 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 beschrieben<sup>3)</sup>. 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.

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

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

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923].

1. Temperatur 16°, Rhodanlösung in Tetrachlorkohlenstoff ( $n_{10}^n$ ).

Zeit	4	9	15	20 Min.
% Enol	4.1	7.2	9.7	20.1

2. Wie 1., Rhodanlösung in Nitromethan.

Zeit	2	3	4	5 Min.
% Enol	6.3	7.3	8.8	9.6

3. Temperatur 0°, Rhodanlösung in Tetrachlorkohlenstoff ( $n_{10}^n$ ).

Zeit	5	10	20	30 Min.
	2	3	4.5	5

Bei längerer Versuchsdauer stieg der Enolwert, der 7.7% betragen sollte, stetig an, es tritt also, wie zu erwarten war, Nachenolisierung ein. Bei 0° geht die Addition sehr träge vor sich, nach 30 Min. begann die Rhodanlösung sich zu polymerisieren. Bemerkenswert ist der bei Verwendung von Nitromethan erkennbare Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Acetessigester bietet also infolge seiner großen Umlagerungsgeschwindigkeit, gegenüber der trägen Anlagerung des Rhodans, ungünstige Verhältnisse.

#### Versuche mit Acetyl-dibenzoyl-methan.

Zur Untersuchung kam eine  $n_{10}^n$ -Gleichgewichtslösung von Acetyl-dibenzoyl-methan in Chloroform, deren Enolgehalt (nach K. H. Meyer bestimmt) 94% betrug. Je 5 ccm dieser Lösung wurden mit überschüssiger Rhodanlösung versetzt und die nicht verbrauchte Menge des Rhodans bestimmt.

1. 6 ccm Rhodanlösung in  $\text{CCl}_4$  ( $n_{10}^n$ ) zugesetzt.

Zeit	2	15	30	45	60 Min.
% Enol	6	24	38	51	65

2. 15 ccm der gleichen Rhodanlösung zugesetzt.

Zeit	5	10	20	35	50	70 Min.
% Enol	13	23	38	48	67	75

3. 15 ccm Rhodanlösung in Nitromethan ( $n_{10}^n$ ) zugesetzt.

Zeit	2	5	10	20	30	45 Min.
% Enol	21	43	70	70	95	95

Versuch 2 zeigt den günstigen Einfluß eines größeren Überschusses von Rhodan. Diese Tatsache und die beim Acetessigester gemachte Beobachtung der raschen Umsetzung in Nitromethan veranlaßten die Versuchsanordnung 3, bei der sich Rhodan nach 20 Min. quantitativ angelagert hatte.

Die bei Versuch 1 und 2 störende Polymerisation des Rhodans trat bei Verwendung einer Gleichgewichtslösung in Tetrachlorkohlenstoff (99% Enol enthaltend) nach Zugabe einer Rhodanlösung im gleichen Lösungsmittel nicht ein, vielmehr war nach 2-stdg. Stehen mit dem 6-fachen Überschuß des Rhodans quantitative Anlagerung eingetreten, ohne daß Polymerisation sich bemerkbar machte. Es wurden 99.5 und 100.1% Enol rhodanometrisch bestimmt.

#### Versuche mit Diacet-bernsteinsäure-äthylester.

Auch hier zeigten mehrere Versuche unter Verwendung von Gleichgewichtslösung, daß in Tetrachlorkohlenstoff die Anlagerung von Rhodan an den  $\alpha_1$ - $\beta$ -Ester, das einzige brom-addierende Isomere, sehr langsam vor sich geht. Dies könnte an sich nichts schaden, da in dem genannten Lö-

sungsmittel sich der Diacet-bernsteinsäure-äthylester so langsam umlagert, daß bei Zimmertemperatur die Einstellung des Gleichgewichtes Jahre erfordert. Aber die eintretende Polymerisation der Rhodanlösung, die bei Abschluß des Tageslichtes sehr lange haltbar ist, bei Gegenwart anderer Stoffe jedoch stärker zur Polymerisation neigt, begrenzt die Versuchsdauer. Daß bei Verwendung von Rhodan in Nitromethan-Lösung die Versuche das gewünschte Ergebnis hatten, zeigt folgende Tabelle:

1. 5 ccm einer Lösung in Hexan, 22 %  $\alpha_1, \beta$ -Ester enthaltend, mit 15 ccm Rhodanlösung in Nitromethan ( $n/5$ ) versetzt.

Zeit	2	5	10	20	30	45 Min.
% Enol	6	12	18	22	23	22

2. 5 ccm  $n/10$ -Ester in Äther, 33 %  $\alpha_1, \beta$ -Ester enthaltend, mit 15 ccm Rhodanlösung in Nitromethan ( $n/5$ ) versetzt.

Zeit	$1/2$	1.5	15	25	30	Min.
% Enol	15	24.31	35	35	34	

3. 5 ccm  $n/10$ -Ester in Propionitril, 9 %  $\alpha_1, \beta$ -Ester enthaltend, mit 15 ccm Rhodanlösung in Nitromethan ( $n/5$ ) versetzt.

Zeit	2	5	10	15	30	Min.
% Enol	2	4	9	9	8.5	

4. 5 ccm  $n/10$ -Ester in Kohlenstofftetrachlorid, enthaltend 52 %  $\alpha_1, \beta$ -Ester, mit 15 ccm Rhodanlösung in Nitromethan ( $n/5$ ) versetzt.

Zeit	15	25	35	45	55	65 Min.
% Enol	11	23	36	48	53	52

#### Versuche mit Formyl-phenyl-essigester.

Bei diesem Ester ist die Geschwindigkeit der Anlagerung des Rhodans groß genug, um auch ohne Zusatz von Nitromethan innerhalb 1 Stde. zu quantitativem Ablauf zu kommen. Abgewogene Mengen des  $\gamma$ -Esters wurden in Kohlenstofftetrachlorid gelöst und ein bekannter Überschuß von Rhodan im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Die Schüttelkolben werden, wie stets, zur Vermeidung einer Polymerisation des Rhodans im Dunklen aufbewahrt. Nach verschiedenen Zeiten titrierte man das nicht verbrauchte Rhodan zurück.

Angewandte Substanz	Zeit in Minuten	% Enol
0.0868	5	53.5
0.0937	15	86.5
0.1051	30	96.7
0.0927	60	100.3

Bei der Brom-Titration nach K. H. Meyer gestattet die augenblickliche Anlagerung des Broms an die meisten Enole die Verwendung von Alkohol. Dieses hervorragend geeignete Lösungsmittel scheidet bei Benutzung von Rhodan aus, das bei den in Frage kommenden Zeiten den Alkohol rhodaniert. Ist letzterer nicht ganz wasserfrei, so treten außerdem Verluste durch Hydrolyse ein. Um ein Bild über die Anlagerungsgeschwindigkeit des Rhodans in alkohol. Lösung zu erhalten, haben wir in verschiedenen Fällen — auf die Wiedergabe der Versuche<sup>4)</sup> wird verzichtet — Enol in alkohol. Lösung mit Rhodan titriert, indem wir nebenher stets die auf die Reaktion mit Alkohol entfallene Rhodanmenge durch blinde Versuche feststellten. Es zeigte sich, daß in alkohol. Lösung die Geschwindigkeit der Rhodan-Addition an die in Nitromethan heranreicht.

<sup>4)</sup> Wolff, Dissertat., Jena 1923.

Von der Reaktionsfähigkeit des Rhodans in Nitromethan haben wir verschiedentlich Gebrauch gemacht<sup>5)</sup>. Nach Versuchen von H. Lecher<sup>6)</sup> ist Rhodan in Bromform nicht oder doch nur sehr wenig dissoziiert. Wir möchten vermuten, daß in Nitromethan ( $E = 39.4$ ) die Verhältnisse für die Dissoziation günstiger liegen. Die beschriebene Versuchsanordnung der Rhodanometrie von Enolen gleicht der von Dieckmann<sup>7)</sup> angegebenen Abänderung der Brom-Titration der Enole, bei der ein Überschuß von Brom zugegeben und mit Kaliumjodid zurücktitriert wird. Die indirekte Titration nach K. H. Meyer haben wir nachzuahmen versucht, indem wir einen Rhodanüberschuß mit  $\beta$ -Naphthol beseitigten und darauf mit Alkalijodid versetzten. Nach früheren Versuchen<sup>8)</sup> reagiert  $\beta$ -Naphthol sofort unter Bildung von 1-Rhodanaphthol-2, eine Jodausscheidung auf Zusatz von Kaliumjodid war jedoch auch in der Wärme nicht zu beobachten. Es spielen sich also die der indirekten Brom-Titration zugrunde liegenden Reaktionen beim Rhodan nicht ab.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die rhodanometrische Bestimmung von Enolen bei keto-enol-desmotropen Stoffen mit langsamer Umlagerung der Isomeren durchführbar ist. Sie kann weder in bezug auf allgemeinere Anwendbarkeit, noch auf Bequemlichkeit der Brom-Titration von K. H. Meyer an die Seite gestellt werden, ist aber wissenschaftlich nicht ohne Interesse, zumal die damit im Zusammenhang stehenden Untersuchungen über das freie Rhodan — seine quantitative Bestimmung, die Additionsreaktionen, die Reaktionsfähigkeit in Nitromethan — zur Bereicherung unserer Kenntnisse beigetragen haben.

### 189. K. A. Hofmann und Friedrich Kroll:

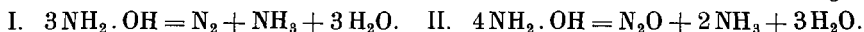
#### Über den thermischen Zerfall von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Nachdem wir gefunden hatten<sup>1)</sup>, daß Hydroxylamin- und Hydrazinsalze auf die Salze von Anilin, Naphthylaminen und ähnliche bei 130—210° charakteristisch oxydierend wirken unter Bildung von Indulinen, untersuchten wir die thermische Spaltung der erstgenannten Salze für sich und in Gegenwart von einfacheren Reduktionsmitteln der anorganischen Chemie. Dabei vermieden wir durch langsame Steigerung der Temperatur die bei Hydroxylamin mögliche Verpuffung und schlossen den Zutritt von Luft durch Kohlensäure ab.

Bei salzsaurem Hydroxylamin verläuft der möglichst verlangsamte Zerfall von etwa 150° aufwärts zu ungefähr  $\frac{5}{7}$  nach I und zu ungefähr  $\frac{2}{7}$  nach II, wobei die Summe von I und II den Zerfall restlos wiedergibt.



Durch säurebindende Zusätze wie Anilin, Ammoniak, Kaliumbicarbonat wird II weiter zurückgedrängt zugunsten von I, aber doch nicht in dem Maße, als man zufolge der Säurebindung erwarten sollte. Dies erklärt sich aus der weitgehenden Dissoziation von  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  in  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_2.\text{OH}$  oberhalb 100°, die bewirkt, daß auch bei salzsaurem Hydroxylamin doch hauptsächlich nur das freie  $\text{NH}_2.\text{OH}$  dem schließlichen Zerfall unterliegt.

<sup>5)</sup> H. P. Kaufmann und M. Thomas, B. 56, 2520 [1923].

<sup>6)</sup> B. 54, 2223 [1921].      <sup>7)</sup> B. 55, 2470 [1922].

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923].

<sup>1)</sup> siehe die folgende Mitteilung.