

Dianisalaceton-Zinntetrachlorid,
 $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_2, \text{SnCl}_4.$

Beim Eintragen von Zinntetrachlorid in die verd. Benzol-Lösung des Ketons entstanden tiefrote Flocken, die durch Auskochen mit Benzol etwas heller wurden. Die Analyse ergab einen kleinen Überschuß von Zinn, spricht aber unzweideutig für die obige Formel. Rotviolettes Pulver, Schmp. 173^0 .
 0.7958 g Sbst.: 0.1558 g SnO_2 . — $(\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2, \text{SnCl}_4$. Ber. Sn 14.07. Gef. Sn 15.43.

Im allgemeinen schwer löslich; verhältnismäßig reichlich in Chloroform unter Bildung einer roten, gelb fluoreszierenden Flüssigkeit. Seine schwarze Schmelze zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes unter Gasentwicklung. Bei Belichtung für sich oder in Benzol-Suspension tritt geringe Verharzung ein.

Dimerer Keto-pentadien-dicarbon säuremethylester,
 Schmp. 239—240°.

Molekulargewichts-Bestimmung: Ebullioskopisch in Äthylenbromid ($E = 6.32$):
 0.290, 0.155 g Ester; 43.60, 30.54 g Äthylenbromid; $\Delta = 0.205^0, 0.080^0$.
 $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$. Ber. Mol.-Gew. 396. Gef. Mol.-Gew. 420, 401.

Der Diäthylester der Keto-pentadien-dicarbon säure, Schmp. $49.5-50^0$, verwandelt sich bei längerer Sonnenbestrahlung in ein gelbbraunes, zähes Harz von eigenartigem Geruch und stark saurer Reaktion. Die in Wasser aufgenommene Säure reduzierte feuchtes Silberoxyd und lieferte mit salzsaurem Phenyl-hydrazin einen gelben, aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierbaren Niederschlag, der sich bei 220^0 bräunte und bei 280^0 schwarz wurde.

286. H. P. Kaufmann und F. Kögler: Die Darstellung von Rhodan aus Rhodanwasserstoffsäure

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]
 (Eingegangen am 3. Juni 1925.)

Nachstehend beschriebene Versuche sollen die Frage beantworten: Kann man aus Rhodanwasserstoffsäure durch Oxydation Rhodan in haltbarer Lösung darstellen?

Rhodanwasserstoffsäure oder Rhodanide in saurer und neutraler Lösung sind in zahlreichen Versuchen mit Oxydationsmitteln behandelt worden. Durch Einwirkung von Halogenen, Jodsäure, Ozon, Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat usw. erhielt man Cyanwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Ammoniak und Kohlensäure. In konz. Lösungen oder durch Umsetzung geschmolzener Rhodanide mit Chlor und Brom bildeten sich daneben gelbe amorphe Stoffe¹⁾, die zeitweise für Rhodan gehalten²⁾ und später nach Behandlung mit Alkalien unter dem Namen „Canarin“ als Farbstoffe vorgeschlagen wurden³⁾.

Diese Versuche sind durchweg in wäßriger Lösung oder bei hoher Temperatur ausgeführt werden. Heute wissen wir, daß unter derartigen Bedingungen das gegen Wasser und höhere Temperatur höchst empfindliche freie Rhodan nicht entstehen kann. Soll es in beständiger Lösung erhalten werden, so muß

¹⁾ siehe Literatur-Zusammenstellung bei Goldberg, J. pr. [2] **63**, 41, 465, **64**, 176, 452 [1901].

²⁾ Pogg. Ann. **16**, 541—572 [1829]. ³⁾ D. R. P. 32356, 83451, 87813, 97820.

in der Kälte gearbeitet und für den Ausschluß des Wassers gesorgt werden. Wendet man sauerstoff-haltige Oxydationsmittel an, so wird nach: $2 \text{HSCN} + \text{O} = (\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ Wasser gebildet; doch kann dessen Menge nicht genügen, um das gebildete Rhodan durch die Hydrolyse: $3 (\text{SCN})_2 + 4 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{HSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCN}$ völlig zu zerstören. In der Tat gelang es, in wasserfreien Lösungsmitteln befindliche Rhodanwasserstoffsäure auch durch sauerstoff-haltige Stoffe teilweise in Rhodan überzuführen.

Die Darstellung von Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure in Äther, wie sie Klason⁴⁾ und Palazzo und Scelsi⁵⁾ ausführten, änderten wir etwas ab. Festes Natriumrhodanid überschichtete man mit dem organischen Lösungsmittel (Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther) und tropfte unter gutem Durchschütteln 50-proz. Schwefelsäure hinzu. Die abgetrennte Lösung wurde über Phosphorpenoxyd sorgfältig getrocknet. Bei höherer Konzentration, z. B. 20%, ist sie nur in Kältemischung haltbar. Für unsere Versuche geeignet und genügend beständig waren ca. $n/3$ -Lösungen.

Derart hergestellte Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure, vor allem in Tetrachlorkohlenstoff, schüttelten wir mit trockenem Mangandioxyd oder Bleidioxyd, wobei für einen Überschuß der Säure Sorge getragen wurde. Eine geringe Erwärmung zeigte die eintretende Reaktion an. Nach bestimmten Zeiten wurden Proben der überstehenden Flüssigkeit filtriert und geprüft. Sie waren frei von Blei- oder Manganverbindungen. Aus wäßrigem Alkalijodid wurde Jod ausgeschieden, nicht jedoch, wenn vorher mit Wasser durchgeschüttelt worden war. Letzteres enthielt Schwefelsäure und Blausäure. Die herausgenommene Probe wandelte weißes Kupferrhodanür in schwarzes Rhodanid um. Sie polymerisierte beim Stehen oder gelindem Erwärmen unter Gelbfärbung und Ausscheidung gelber Flocken, was die ursprüngliche Lösung der Rhodanwasserstoffsäure unter gleichen Versuchsbedingungen nicht tat. Diese Reaktionen deuten die Gegenwart von freiem Rhodan an. Dessen Menge — durch Titration des mit Kaliumjodid ausgeschiedenen Jods bestimmt und mit der benutzten Rhodanwasserstoffsäure bekannten Titors verglichen — betrug jedoch im besten Falle wenige Prozente des Rhodans, das nach Berücksichtigung des durch das gebildete Wasser hydrolysierten Anteiles übrig bleiben sollte. Daher ist anzunehmen, daß neben der Oxydation der Rhodanwasserstoffsäure zu Rhodan eine Umsetzung derselben mit den gebildeten niederen Oxydationsstufen der Metalle stattfindet, bei der wieder Wasser entsteht. Je länger der Versuch dauert, desto stärker tritt diese Störung hervor.

Bessere Ausbeuten waren daher nur zu erwarten bei der Dehydrierung der Rhodanwasserstoffsäure mit Hilfe sauerstoff-freier Stoffe. Als geeignetes Mittel dieser Art erwies sich das Bleitetraacetat. Nach der Reaktion: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{.CO.O})_4 + 2 \text{HSCN} = \text{Pb}(\text{CH}_3\text{.CO.O})_2 + (\text{SCN})_2 + 2 \text{CH}_3\text{.COOH}$ sind neben Rhodan Bleiacetat und Essigsäure als Reaktionsprodukte zu erwarten. Ersteres setzt sich sofort mit Rhodanwasserstoffsäure zu Bleirhodanid und Essigsäure um. Letztere stört nicht; im Gegenteil, wasserfreier Eisessig erwies sich an Hand gleichzeitig zu anderen Zwecken — Bestimmung der Rhodan-Zahlen von Fetten und Ölen — unternommener Versuche als vorzügliches Lösungsmittel für Rhodan. Versetzt man eine Lösung des Bleitetraacetats, letzteres hergestellt nach O. Dimroth,

⁴⁾ J. pr. [2] 36, 57 [1887], 38, 368 [1888]. ⁵⁾ G. 38, 667 [1908].

O. Friedemann und H. Kämmerer⁶⁾, in Eisessig oder Chloroform mit einer Lösung der Rhodanwasserstoffsäure, deren Menge etwas größer ist als der Gleichung: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4 + 4\text{HSCN} = \text{Pb}(\text{SCN})_2 + (\text{SCN})_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH}$ entspricht, so fällt sofort Bleirhodanid aus. Die filtrierte bleifreie Lösung enthält freies Rhodan in nahezu theoretischer Menge. Dieses wurde neben obenerwähnten Methoden durch eine typische Substitutionsreaktion einwandfrei identifiziert. Mit J. Liepe hat der eine von uns gezeigt, daß α -Naphthol und Rhodan in prompter Reaktion das gut kristallisierte 4-Rhodan-naphthol-(I) vom Schmp. 113⁰⁷⁾ ergeben. Diese Verbindung erhielten wir nun auch mit Hilfe der aus Rhodanwasserstoffsäure und Bleitetraacetat erhaltenen Rhodan-Lösungen.

Man kann die beschriebene Reaktion auch dahin deuten, daß primär Bleitetra-rhodanid entsteht und dieses in Dirhodanid und Rhodan zerfällt: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 + 4\text{HSCN} = \text{Pb}(\text{SCN})_4 + 4\text{CH}_3\text{COOH}$; $\text{Pb}(\text{SCN})_4 = \text{Pb}(\text{SCN})_2 + (\text{SCN})_2$.

Bei nachstehend beschriebenen Versuchen wurde die Menge der im Überschuß angewandten Rhodanwasserstoffsäure durch Titration eines aliquoten Teiles der Lösung bestimmt. Der Überschuß ist in Klammern angegeben; das genau abgewogene Tetraacetat löste bzw. suspendierte man in so viel Eisessig oder Chloroform, daß nach dem Zusammengeben das Gesamtvolumen 100 ccm betrug. Nach gutem Umschütteln wurde das gebildete Bleirhodanid abfiltriert und das Rhodan in einem herauspipettierten Teil des Filtrats titrimetrisch ermittelt. Die Menge des Rhodans ist mit derjenigen des Bleitetraacetats in Beziehung gebracht.

1. 1.09 g Rhodanwasserstoffsäure (0.14 g) in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 1.8 g Bleitetraacetat in 50 ccm Eisessig. Gef. 0.46 g Rhodan (ber. 0.47 g); 2. 1.16 g Rhodanwasserstoffsäure (0.21 g) in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 1.8 g Bleitetraacetat in 25 ccm Eisessig, erhalten 0.47 g Rhodan (ber. 0.47 g); 3. 2.52 g Rhodanwasserstoffsäure (0.33 g) in 67 ccm Chloroform, 4.1 g Bleitetraacetat in 33 ccm Chloroform, ergaben 1.06 g Rhodan (ber. 1.08 g); 4. 1.52 g Rhodanwasserstoffsäure (0.02 g) in 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 2.9 g Bleitetraacetat in 20 ccm Chloroform. Rhodan gef. 0.74 g (ber. 0.75 g).

Die Gegenwart von überschüssiger Rhodanwasserstoffsäure ist bei der neuen Rhodan-Herstellung zur Vermeidung einer Oxydation des gebildeten Rhodans durch überschüssiges Bleitetraacetat nötig. Rhodan-Lösungen wurden durch Bleitetraacetat, beide in Chloroform, unter Bildung von Bleirhodanid, Bleisulfat und wenig Bleisulfit zersetzt. In der Lösung wurde Essigsäure-anhydrid gefunden, so daß das Bleitetraacetat vermutlich nach $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 = \text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{O}$ zerfällt.

Die nach der Titration verbleibenden Lösungen des Rhodans von Versuch 1 und 2 wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge α -Naphthol versetzt. Nach ca. 20 Min. war das Rhodan verbraucht, eine Probe der Lösung schied aus Kaliumjodid kein Jod mehr ab. Bei Zusatz von Wasser fiel ein Stoff aus, der nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff farblose Krystalle vom Schmp. 113—114⁰ bildete. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem nach H. P. Kaufmann und J. Liepe dargestellten 4-Rhodan-naphthol-(I) ergab keine Depression. In der abgesaugten Lösung des Kohlenstofftetrachlorids war neben unverändertem α -Naphthol und einer weiteren Menge Rhodan-naphthol ein intensiv rot gefärbter Stoff vorhanden, der auch auftrat, als zum Vergleich aus α -Naphthol und freiem Rhodan (nach Söderbäck hergestellt) Rhodan-naphthol gefällt und Eisessig zugegeben wurde. Infolge dieser durch die Gegenwart des Eisessigs bedingten Zersetzungsprodukte betrug die Menge des Naphthol-rhodanids nur ungefähr 50 % d. Th. Aus 150 ccm Lösung, 0.7 g Rhodan enthaltend, wurden 0.6 g Rhodan-naphthol isoliert.

⁶⁾ B. 53, 484 [1920].

⁷⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 145 [1923]: Der bei 113⁰ liegende Schmelzpunkt ist dort infolge Schreibfehlers mit 87⁰ angegeben, was hiermit richtiggestellt sei.

Den bisherigen Methoden der Rhodan-Darstellung aus Rhodaniden und Brom⁸⁾ und der Elektrolyse von Rhodaniden⁹⁾ in organischen Lösungsmitteln reiht sich nunmehr die beschriebene Darstellung aus Rhodanwasserstoff als weitere Parallele zu den Halogenen¹⁰⁾ an. Sie gestattet den Schluß, daß bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Rhodanwasserstoffsäure allgemein primär freies Rhodan gebildet wird. Dieses unterliegt bei Gegenwart von Wasser sofort der Hydrolyse. Die gebildete Rhodanwasserstoffsäure wird von neuem oxydiert, so daß schließlich Schwefelsäure und Cyanwasserstoffsäure resultieren. Letztere kann durch starke Oxydationsmittel zu Cyansäure umgewandelt werden, die ihrerseits Ammoniak und Kohlensäure liefert. Ob es sich bei dem in sehr konz. Lösungen entstehenden amorphen gelben Stoff um polymeres Rhodan oder Polymerisationsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure handelt, sei vorläufig dahingestellt.

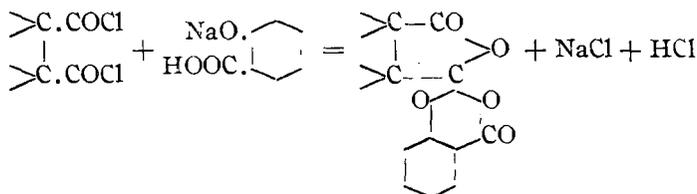
Wir wollen versuchen, die neue Methode — die auch auf strukturanaloge Verbindungen übertragen werden soll — zu Rhodanierungen mit nascierendem Rhodan auszuwerten, einer Arbeitsweise, die bei der Darstellung des Rhodans nach Söderbäck infolge der gleichgerichteten energischeren Wirkung des Broms nicht möglich ist.

287. H. P. Kaufmann und E. Roßbach: Substituierte Salicylsäurephthaliden-ätherester. (Über substituierte Salicylsäuren, V.¹⁾).

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

(Eingegangen am 3. Juni 1925.)

In früheren Arbeiten²⁾ wurde gezeigt, daß zahlreiche α,β -Dicarbonsäurechloride mit Natriumsalicylat im Sinne des Schemas:



reagieren. Nach den bisherigen Erfahrungen kommt diese Umsetzung allen α,β -Dicarbonsäuren zu. Unter Verwendung des *symm. o*-Phthalylchlorids

⁸⁾ Söderbäck, A. **419**, 217 [1919].

⁹⁾ Kerstein und Hoffmann, B. **57**, 491 [1924].

¹⁰⁾ L. Birckenbach und K. Kellermann (B. **58**, 786 [1925]) wiesen vor kurzem auf die bekannte Ähnlichkeit des Rhodans mit den Halogenen hin unter Bezugnahme auf die einschlägigen Arbeiten mit Ausnahme der in meinem Laboratorium ausgeführten. Ich nehme daher an, daß folgende mit J. Liepe, P. Gärtner und G. Wolf verfaßten Veröffentlichungen, die weitere Beweise dafür erbracht haben, daß Rhodan in der Art eines Halogens reagieren kann, übersehen wurden: „Additionsreaktionen des Rhodans“, I und II (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923]; B. **56**, 2514 [1923]), als Analogie zur Brom-Addition an ungesättigte Stoffe; „Chloride des Rhodans“ (B. **57**, 923 [1924]), den Jodchloriden entsprechend; „Titrationen mit freiem Rhodan“ (B. **57**, 928 [1924]) und „Die rhodanometrische Bestimmung von Enolen“ (B. **57**, 935 [1924]) als Parallelen zu den halogenometrischen Methoden. H. P. Kaufmann.

¹⁾ Letzte Mitteilung Ar. **262**, 117 [1924].

²⁾ B. **55**, 282 [1922], **56**, 2508 [1923]; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 120 [1923].