

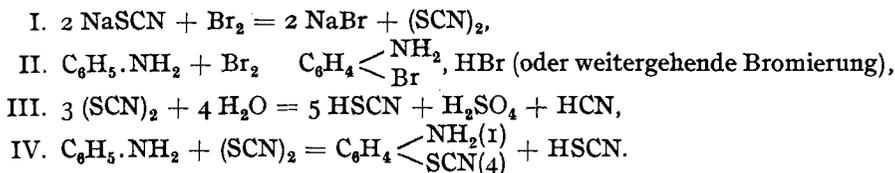
**29. H. P. Kaufmann und W. Oehring:**  
**Eine neue Methode der Rhodanierung organischer Verbindungen.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]  
 (Eingegangen am 24. Dezember 1925.)

Versetzt man wäßrige Lösungen von Rhodaniden mit Chlor, Brom oder geeigneten Oxydationsmitteln, so entsteht stets in primärer Reaktion Rhodan. Es entzieht sich jedoch meist der Erkennung. In verdünnten und schwach sauren Lösungen findet schnell Zersetzung durch Hydrolyse statt. Je höher jedoch die Konzentration und der Gehalt an Säure ist, desto stärker tritt die Konkurrenz einer zweiten Eigentümlichkeit des Rhodans in Erscheinung, nämlich seine Zersetzlichkeit unter Bildung amorpher, gelber Stoffe („Polymerisation“). Sie wird ermöglicht durch die bei den genannten Bedingungen eintretende Verzögerung der Hydrolyse<sup>1)</sup>. Hydrolyse und Polymerisation waren für die Verwendung des Rhodans in der Maßanalyse von größter Bedeutung; wir haben sie daher eingehend studiert<sup>2)</sup>.

Auf der Suche nach einfachen und billigen Methoden zur Gewinnung organischer Rhodan-Verbindungen legten wir uns die Frage vor, ob es möglich ist, in wäßriger Lösung Rhodan aus geeigneten Rhodaniden (vor allem Alkalirhodaniden) beispielsweise durch Brom derart in Freiheit zu setzen, daß es im Schoß der Lösung mit bereits gelösten Stoffen, deren Rhodanierung gewünscht wird, in Reaktion tritt. Vorbedingung ist, daß eine Bromierung nicht stattfindet. Weiterhin muß das in Freiheit gesetzte Rhodan schneller die zu rhodanierende Verbindung angreifen, als es der Hydrolyse anheimfällt. Um letztere zu vermeiden, wird man aus den eingangs genannten Gründen für eine hohe Konzentration von Rhodan- und Wasserstoff-Ionen sorgen müssen. Der damit verbundenen Gefahr der Polymerisation entgeht das Rhodan, wenn es schnell genug bei der Rhodanierung verbraucht wird. In der Annahme, daß letztere bei tieferer Temperatur weniger verlangsamt wird als Hydrolyse und Polymerisation, haben wir außerdem bei guter Kühlung gearbeitet.

Versucht man auf Grund dieser Überlegungen z. B. Anilin derart zu rhodanieren, daß in eine stark saure Lösung desselben, in der man außerdem Natriumrhodanid gelöst hat, unter Kühlung Brom eingetropft wird, so können sich folgende Reaktionen abspielen:



Der Versuch ergab: Die durch Gleichung I gekennzeichnete Umsetzung geht als Ionenreaktion mit derart großer Geschwindigkeit vor sich, daß II — wenn ein Überschuß von Natriumrhodanid genommen wird — nicht

<sup>1)</sup> siehe hierzu N. Bjerrum und A. Kirschner: Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, *Høst* und Sohn, Kopenhagen 1918.

<sup>2)</sup> *Ar.* 263, 675 [1925].

in Frage kommt. Die in III ausgedrückte Hydrolyse wird durch die Gegenwart der Säure stark verzögert; dies gilt auch für die Polymerisation. Infolgedessen spielt sich, wie gewünscht, die Rhodanierung nach IV ab.

Zahlreiche andere Stoffe (Naphthylamine, Diphenylamin, Naphthole, Salicylsäure, Äthylen, Styrol, Anethol, Safrole, Antipyrin usw.) haben wir nach dieser Methode mit Erfolg rhodaniert. Dabei handelte es sich teils um Substitutionsreaktionen, teils um die von uns erstmalig beobachtete Addition des Rhodans an ungesättigte organische Verbindungen. Zum Ansäuern wurde Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure benutzt. Konz. Essigsäure und auch die billigere Ameisensäure haben den Vorzug, viele organische Stoffe zu lösen, die in den anderen Säuren nicht löslich sind. Das Brom tropft man vorteilhaft, aufgelöst in der betreffenden Säure, in die gekühlte Reaktionsflüssigkeit ein, während durch Rühren für gute Durchmischung gesorgt wird. Wendet man Chlor an Stelle von Brom an, so wird dieses bei gleicher Arbeitsweise langsam durch die Flüssigkeit geleitet. Auch Gase können unter Verwendung von angesäuerter Rhodanid-Lösung und Brom oder Chlor rhodaniert werden. Bei der Darstellung von 1.2-Dirhodan-äthan z. B. passiert ein langsamer Strom von Chlor die angesäuerte Natriumrhodanid-Lösung, während Äthylen lebhaft (damit es stets im Überschuß vorhanden ist) die Flüssigkeit durchperlt. Scheidet sich das Rhodanid bei der Reaktion nicht aus, so gießt man entweder in Wasser ein, neutralisiert mit Natriumcarbonat oder äthert die neutralisierte Lösung aus. Um Wiederholungen zu vermeiden, verweisen wir in bezug auf weitere Einzelheiten auf die Beschreibung der Versuche. Die Ausbeuten können durch mannigfaltige Abänderungen der Versuchsbedingungen — also der Auswahl der Säure, ihrer Konzentration, des Überschusses an Rhodanid, der Temperatur, der Art der Zugabe des Halogens usw. — gesteigert werden. Bei der Rhodanierung des Anilins z. B. betrug die Ausbeute anfangs ca. 40% d. Th., bei Wiederholung<sup>3)</sup> unter etwas anderen Bedingungen verbesserte sie sich beträchtlich.

In einigen Fällen erwies sich das auf die geschilderte Weise in Reaktion gebrachte Rhodan weit aktiver als in indifferenten Lösungsmitteln aus Bleirhodanid und Brom dargestelltes Rhodan. Diese Tatsache kam nicht nur in besseren Ausbeuten zur Geltung, sondern auch darin, daß bei Substitutionen mehrere Rhodangruppen eintreten. Daran kann einmal das Lösungsmittel schuld sein, das bei Rhodanierungen erfahrungsgemäß eine sehr wesentliche Bedeutung hat, zum anderen aber bringen wir nascierendes Rhodan mit organischen Stoffen zur Umsetzung.

Sollen nicht Rhodanide, sondern durch weitere Behandlung derselben entstehende Derivate dargestellt werden, so ist eine Isolierung der ersteren nicht immer nötig. Das Disulfid des Antipyrins z. B. gewinnt man in wenigen Minuten in nahezu theoretischer Ausbeute, indem man Antipyrin in Eisessig löst, der Natriumrhodanid enthält, Brom zutropft (oder Chlor einleitet) und die Reaktionsflüssigkeit in Alkali einträgt. Den Chemiesmus dieser Reaktion haben wir früher<sup>4)</sup> beschrieben.

<sup>3)</sup> veranlaßt durch eine Anfrage gelegentlich eines Vortrags des einen von uns bei der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Nürnberg (September 1925).

<sup>4)</sup> H. P. Kaufmann und J. Liepe, B. 56, 2514 [1923].

Um einen Vergleich der neuen Rhodanierungsmethode mit den bisher üblichen zu ermöglichen, seien diese ganz kurz mit einigen Beispielen skizziert:

Halogenverbindungen werden mit Alkalirhodanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung umgesetzt<sup>5)</sup>. Der Austausch geht teils leicht, teils schwer, teils überhaupt nicht. Sulfonsäure Salze erwärmt man mit Alkalirhodanid<sup>6)</sup>. Mercaptide lassen sich mit Chlorcyan<sup>7)</sup> oder Jodcyan<sup>8)</sup> in Rhodanverbindungen überführen. Aminogruppen werden nach Sandmeyer durch den Rhodanrest ersetzt<sup>9)</sup>. Hantzsch und B. Hirsch<sup>10)</sup> führten Chlordiazoniumrhodanide in Rhodandiazoniumchloride über und unterwarfen diese der Diazo-Spaltung. Freies Rhodan substituiert organische Verbindungen<sup>11)</sup> und addiert sich an ungesättigte Stoffe<sup>12)</sup>.

Man kann leicht erkennen, daß in geeigneten Fällen unsere Methode in bezug auf Einfachheit und Billigkeit den Vorzug verdient. Viele Verbindungen werden auf dem beschriebenen Wege so leicht zugänglich, daß der Wunsch nicht unberechtigt erscheint, die Rhodanide mehr als bisher zu technischer Anwendung zu bringen. Gegebenenfalls sind sie auch als Zwischenprodukte verwertbar, etwa zur Gewinnung von Sulfonsäuren bestimmter Konfiguration, deren direkte Darstellung Schwierigkeiten bietet. Mit der Untersuchung von Farbstoffen, die den Rhodanrest oder die farbvertiefende Sulfidbrücke haben und aus Rhodaniden gefaßt werden können, sind wir beschäftigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### *p*-Rhodan-anilin.

a) Überschuß an Anilin (4 Mol. : 3 Mol. Rhodan). 3.7 g Anilin in 7 ccm Essigsäure (96 %) wurden mit 8.5 g Natriumrhodanid in 45 ccm der gleichen Säure versetzt. Bei gutem Kühlen und Rühren tropfte man 1.5 ccm Brom in 14 ccm Essigsäure hinzu. Nach 10 Min. trat Bildung eines krystallinischen Niederschlages ein, der abgesaugt und zur Zerlegung gebildeten rhodanwasserstoffsäuren Salzes mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen wurde. Nach Umkrystallisieren aus heißem Wasser entstand das bereits bekannte<sup>13)</sup>

<sup>5)</sup> G. Gerlich, A. **178**, 85 [1875]; F. L. Sonnenschein, J. **1855**, 609; Ar. [2] **85**, 1 [1856]; H. Buff, A. **100**, 239 [1856]; L. Glutz, A. **153**, 313 [1870]; A. Nagel, A. **216**, 324 [1883]; H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. **33**, 139 [1923]; B. **56**, 2514 [1923].

<sup>6)</sup> A. Cahours, A. **61**, 95 [1847]; F. Kaufler und C. Pomeranz, M. **22**, 495 [1901]; P. Walden, B. **40**, 3214, 4301 [1907]; A. Gutmann, B. **41**, 3356 [1908].

<sup>7)</sup> O. Billeter, B. **8**, 463ff. [1875], **7**, 1753 [1874]; G. Thurnauer, B. **23**, 769 [1890]; L. Braun und R. Ebert, B. **25**, 2738 [1892]; R. Ebert und E. Kleiner, B. **24**, 146 [1891].

<sup>8)</sup> S. Gabriel, B. **10**, 184 [1877], **13**, 389 [1880].

<sup>9)</sup> O. Billeter, B. **7**, 1753 [1874]; G. Thurnauer, B. **23**, 771 [1890]; L. Gattermann, B. **23**, 1218; 738 [1890]; H. P. Kaufmann und E. Roßbach, B. **58**, 1556 [1925].

<sup>10)</sup> A. Hantzsch und B. Hirsch, B. **29**, 947 [1896]; B. Hirsch, B. **31**, 1259 [1898].

<sup>11)</sup> E. Söderbäck, A. **419**, 217 [1919]; H. Lecher, B. **54**, 632 [1921], **55**, 1474, 1481, 1483 [1922], **56**, 1104 [1923]; H. P. Kaufmann und Mitarbeiter, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923]; B. **56**, 2514 [1923], **57**, 934 [1924], **58**, 1553 [1925].

<sup>12)</sup> H. P. Kaufmann und J. Liepe, D. R. P. 404175 [1922]; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923]; B. **56**, 2514 [1923], **57**, 923, 928, 934 [1924]; F. Challenger, Soc. **123**, 1046 [1923]; F. Challenger und Th. Bott, Soc. **127**, 1039—1042; C. **1925**, II 551; E. Söderbäck, A. **443**, 142 [1925].

<sup>13)</sup> E. Söderbäck, A. **419**, 271 [1919]; das salzsaure Salz wurde bereits von F. Fichter und Th. Beck beschrieben, B. **44**, 3636 [1911].

*p*-Rhodan-anilin vom Schmp. 57—58°. Aus der Waschflüssigkeit wurden geringe Mengen durch Extraktion mit Äther wieder gewonnen. Das essigsäure Filtrat versetzte man mit der dreifachen Menge Wasser; nach 1 Stde. war weitere Ausscheidung erfolgt. Die Mutterlauge wurde vorsichtig neutralisiert (Natriumcarbonat) und nach Absaugen des Niederschlages mit Äther extrahiert. Sie enthielt noch unverändertes Anilin. Ausbeute insgesamt 69% d. Th.

b) Anilin zu Rhodan wie 1:1. Angewandt 5,6 g Anilin in 10 ccm Essigsäure, 18 g Natriumrhodanid in 120 ccm Säure, 3 ccm Brom in 20 ccm Säure. Aufarbeitung wie beschrieben. Ausbeute 80% d. Th.

c) 1 Mol. Anilin zu 2 Mol. Rhodan. 4,6 g Anilin in 12 ccm Essigsäure; 25 g Natriumrhodanid in 130 ccm Säure; 5,09 ccm Brom in 35 ccm Säure. Nach beendeter Brom-Zugabe schied sich das *p*-Rhodan-anilin nahezu farblos ab; zur möglichst restlosen Krystallisation kühlte man die Lösung stark. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Bei dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser blieb das *p*-Rhodan-anilin vom Schmp. 57—58° zurück. Ausbeute 87% d. Th. Das anfangs gewonnene essigsäure Filtrat versetzte man mit der dreifachen Menge Wasser und neutralisierte mit festem Natriumcarbonat. Die ausgeschiedenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 198° und stellen das bisher nicht beschriebene Dirhodan-anilin (wahrscheinlich 2,4-Di-rhodan-anilin) vor. Ausbeute 15% d. Th.

0,1713 g Sbst.: 0,3902 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 30,95. Gef. S 31,30.

#### Naphthylamin-(1)-rhodanide.

1 g Naphthylamin-(1) in 10 ccm Essigsäure (96-proz.) versetzte man mit 4 g Natriumrhodanid in 25 ccm Säure und tropfte bei gutem Kühlen und Rühren 0,4 ccm Brom in 12 ccm Säure hinzu. Nach 5 Min. fiel ein rein weißer Stoff aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Dirhodan-naphthylamin-(1) (wahrscheinlich 2,4-Dirhodan-naphthylamin-(1)), Schmp. 204°, Ausbeute 50%, leicht löslich in Aceton, in Alkohol, Essigsäure und Benzol erst in der Wärme.

0,1617 g Sbst.: 0,2957 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 24,95. Gef. S 25,11.

Im essigsäuren Filtrat war nach der Neutralisation noch unverändertes Naphthylamin enthalten. Diese Tatsache ist dadurch erklärlich, daß die angewandten Mengenverhältnisse auf Grund eines erwarteten Monorhodanids berechnet wurden. Dieses bildet sich jedoch auch dann nicht, wenn der Überschuß an Naphthylamin noch größer genommen wird, z. B. 2 Mol. Naphthylamin zu 1 Mol. Rhodan. Unsere Methode liefert hier also stets ein Dirhodanid. Dieses läßt sich bei Anwendung größerer Mengen Natriumrhodanid und Brom, wie erwartet, in wesentlich besserer Ausbeute erhalten:

4,2 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 20 ccm Essigsäure, 17 g Natriumrhodanid in 85 ccm Säure, 3,0 ccm Brom in 25 ccm Säure. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 204°. Das essigsäure Filtrat ergab nach Zusatz der dreifachen Menge Wasser nur noch einen geringen Niederschlag, der sich ebenfalls als Dirhodan-naphthylamin-(1) erwies. Ausbeute 7,3 g.

Um den Grad der Aktivität des freien Rhodans, dargestellt in wasserfreier Lösung, bei Einwirkung auf Naphthylamin-(1) zu studieren, verfahren wir wie folgt: 10 g Naphthylamin-(1), gelöst in 70 ccm Äther, versetzte

man mit einer Rhodan-Lösung von 4.06 g Rhodan (aus 18 g Bleirhodanid und 5.6 g Brom in 120 ccm Äther dargestellt). Sofort scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der in der Hauptsache aus rhodanwasserstoffsauerm Naphthylamin-(1) besteht. Dieses zerfällt in Wasser leicht in die Komponenten. Der erhaltene Niederschlag löste sich jedoch nicht restlos in heißem Wasser, sondern es blieb in geringer Menge das bisher nicht bekannte 4-Rhodan-naphthylamin-(1) vom Schmp. 146—147° zurück. Dessen Hauptmenge befindet sich aber im ätherischen Filtrat, aus dem es nach Abdunsten des Lösungsmittels und Umkrystallisieren aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff in Form seidenglänzender Nadeln gewonnen wurde. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. Ausbeute insgesamt 71% d. Th.

0.1392 g Sbst.: 0.1644 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 16.02. Gef. S 16.22.

Zur Konstitutionsermittlung lösten wir das 4-Rhodan-naphthylamin-(1) in Alkohol und setzten unter Erwärmung einige Tropfen Natronlauge zu. Nach 4-stdg. Stehen an der Luft und darauffolgendem Erwärmen versetzte man die heiße Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Wassers. Beim Erkalten schied sich das von Th. Zincke und F. Schütz<sup>14)</sup> auf anderem Wege bereits erhaltene Bis-[naphthylamin-(1)-4]-disulfid vom Schmp. 168° in messinggelben Nadeln ab. Bei Einwirkung von 1 Mol. Rhodan bildet sich also nach dieser Darstellungsweise im Gegensatz zu der vorher beschriebenen Methode ein Monorhodanid.

Man kann allerdings unter Verwendung eines starken Überschusses von Rhodan, besonders wenn man das rhodanwasserstoffsaurer Salz benutzt, auch mit freiem Rhodan das Dirhodanderivat erhalten. Das rhodanwasserstoffsaurer Salz wurde aus einer Suspension des Naphthylamins-(1) in Chloroform mit Hilfe einer Lösung der Rhodanwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel als gut krystallisierte Substanz vom Schmp. 135° gewonnen. Bei Anwesenheit von Wasser ist es unbeständig, zerfällt auch an der Luft leicht in die Komponenten.

#### 1-Rhodan-naphthylamin-(2).

1 Mol. Naphthylamin-(2):1 Mol. Rhodan. 7.15 g Naphthylamin-(2) in 45 ccm Essigsäure versetzte man mit 16 g Natriumrhodanid in 120 ccm Säure. Zu dem teilweise sich ausscheidenden — rhodanwasserstoffsaueren Salz fügten wir unter mäßiger Kühlung 2.5 ccm Brom in 35 ccm Essigsäure zu. Nach Zusatz der Hälfte der Brom-Lösung verschwand das ausgeschiedene rhodanwasserstoffsaurer Salz, und die Lösung wurde klar. Bei Hinzufügen der restlichen Brom-Lösung trat wieder eine Fällung auf, die abgesaugt und mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, besser Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, sinterte der Rückstand bei 150—154°; die gelb gewordene Masse erstarrte im Schmelzpunktsröhrchen bei höherer Temperatur wieder und schmolz dann bei ca. 261° unter völliger Zersetzung. Es liegt das bisher nicht bekannte 1-Rhodan-naphthylamin-(2) vor, gut löslich in Aceton, in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig nur in der Wärme.

0.1013 g Sbst.: 0.1205 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 16.02. Gef. S 16.34.

Zur Konstitutionsermittlung führten wir das 1-Rhodan-naphthylamin-(2) in das bereits bekannte, von P. Jacobson und J. Klein<sup>15)</sup> beschriebene Bis-[naphthylamin-(2)-1]-disulfid über, das amorph ist, sich aber

<sup>14)</sup> B. 45, 472 [1912].    <sup>15)</sup> B. 26, 2367 [1893].

durch das typische Verhalten seines salzsauren Salzes charakterisieren läßt. Dieses stellt braunglänzende Nadeln dar, die in Berührung mit Ammoniak sich gelb färben. Wir lösten das 1-Rhodan-naphthylamin-(2) in Alkohol, erwärmten und setzten Natronlauge zu. Die gelbe Lösung zeigte intensiven Mercaptan-Geruch. Nach mehrstündigem Stehen versetzte man sie mit Wasser, worauf sich das Disulfid als gelber, amorpher Stoff ausschied. Löste man es in Alkohol und versetzte die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und Salzsäure, so krystallisierte nach einiger Zeit das erwähnte salzsaure Salz aus.

Das essigsäure Filtrat des eingangs beschriebenen Versuches scheidet nach Verdünnen mit Wasser und Neutralisation mit Natriumcarbonat-Lösung weitere Mengen des 1-Rhodan-naphthylamins-(2) aus. Die Gesamtausbeute ist nahezu quantitativ. Mehrere Versuche mit wechselnden Mengen der Komponenten, auch mit großem Rhodan-Überschuß, lieferten gleichfalls nur ein Monorhodanid.

Die vergleichsweise Darstellung mit Hilfe von freiem Rhodan (1 Mol. auf 2 Mol. Naphthylamin-(2)) führten wir wie folgt aus: In 60 ccm Äther wurden 8 g Naphthylamin-(2) suspendiert. Trug man die Rhodan-Lösung, aus 15 g Bleirhodanid und 1.6 ccm Brom in 90 ccm Äther bereitet, in die Aufschlämmung ein, so setzten sich 9.6 g eines weißen Stoffes ab. Beim Ausziehen mit heißem Wasser ging rhodanwasserstoffsäures Naphthylamin-(2) in Lösung, und 1-Rhodan-naphthylamin-(2) mit dem Sinterungspunkt 150° und Zersetzungspunkt 261° blieb zurück. Ein Teil des letzteren war im ätherischen Filtrat enthalten und wurde durch Verdampfen des Äthers gewonnen. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff. Ausbeute 55% d. Th.

#### Bis-[p-rhodan-phenyl]-amin.

Zu 0.2 g Diphenylamin und 2 g Natriumrhodanid fügten wir verd. Schwefelsäure (15-proz.) bis zur Lösung hinzu und tropften die berechnete Brom-Menge, ebenfalls in Schwefelsäure gelöst, ein. Die sich nach und nach trübende Reaktionsflüssigkeit hatte bei Beendigung des Versuches gelbe Flocken abgeschieden. Diese extrahierte man nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser mit heißem Alkohol (50-proz.). Beim Erkalten krystallisierte der schon bekannte<sup>16)</sup> und als p-Dirhodan-diphenylamin bezeichnete Stoff vom Schmp. 120° in guter Ausbeute aus.

#### Naphthol-(1)-rhodanide.

a) Zu 4.2 g Naphthol-(1) in 20 ccm 96-proz. Essigsäure und 9 g Natriumrhodanid in 65 ccm Säure gab man in der öfters beschriebenen Weise 1.5 ccm Brom in 15 ccm Essigsäure hinzu. Die klare Lösung wurde mit dem 2<sup>1/2</sup>-fachen Volumen Wasser verdünnt, worauf milchige Trübung und nach einiger Zeit die Abscheidung eines Krystallbreies eintraten. Letzteren löste man in Äther, verdunstete das Lösungsmittel und krystallisierte den anfangs öligen Rückstand aus Schwefelkohlenstoff öfters um. Dabei entstand das bei 113° schmelzende 4-Rhodan-naphthol-(1)<sup>17)</sup> in einer Ausbeute von 70%.

b) 1 g Naphthol-(1) in 12 ccm Säure, 8 g Kaliumrhodanid in 35 ccm Säure, 0.6 ccm Brom in 12 ccm Säure. Nach 10 Min. erfolgte die Ausscheidung

<sup>16)</sup> A. 419, 276 [1919].

<sup>17)</sup> H. P. Kaufmann und F. Kögler, B. 58, 1555 [1925].

eines Krystallbreies, der abfiltriert, mit Wasser bis zum Verschwinden der Essigsäure gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Aus der alkohol. Lösung schieden sich auf Zusatz von Wasser schwachgelbe Nadeln aus, die bei 118–119° unt. Zers. schmolzen: Dirhodan-naphthol-(1) (wahrscheinlich 2.4-Dirhodan-naphthol-(1)). Ausbeute 60%.

0.2464 g Subst.: 0.4443 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 24.83. Gef. S 24.77.

In analoger Weise wurde Naphthol-(2) rhodaniert.

#### 5-Rhodan-salicylsäure.

Man löste 1.38 g Salicylsäure und 4 g Natriumrhodanid unter gelindem Erwärmen in 30 ccm Ameisensäure. Als bei Abkühlung Wiederausscheidung erfolgte, versetzte man die noch warme Lösung (ca. 50°) mit 1 ccm Brom (= 3.19 g) in 10 ccm Ameisensäure. Da nicht gekühlt werden konnte, bildeten sich Polymerisationsprodukte. Nach Abfiltrieren derselben verdünnte man die Lösung schnell mit dem 10-fachen Volumen Wasser und ätherte die Flüssigkeit zweimal aus. Die ätherische Lösung hinterließ einen öligen Rückstand, aus dem Benzol die von uns früher beschriebene, bei 167° schmelzende 5-Rhodan-salicylsäure<sup>18)</sup> hinterließ. Die Ausbeute betrug nur 0.2 g, ist aber durch Abänderung der Versuchsverhältnisse ohne Zweifel zu erhöhen.

#### 1.2-Dirhodan-äthan.

In eine gut gekühlte Lösung von Natriumrhodanid in Essigsäure leitete man getrennt Äthylen und Chlor, beide in der üblichen Weise gereinigt, ein, und regulierte den Gasstrom derart, daß stets für einen Überschuß des Äthylens gesorgt wurde. Nach einiger Zeit trat der Geruch des 1.2-Dirhodan-äthans auf. Nach 3 Stdn. goß man die Reaktionsflüssigkeit in Wasser ein, filtrierte von ausgeschiedenen Polymerisationsprodukten ab und ätherte das Filtrat aus. Die ätherische Lösung schüttelte man mit Natriumcarbonat-Lösung durch und dunstete den Äther ab. Zurück blieb nach dem Umkrystallisieren aus Wasser das bei 90° schmelzende Äthylen-dirhodanid<sup>19)</sup>. Bei der Verwendung von Brom, gelöst in Salzsäure (15%), an Stelle von Chlor, wurde das gleiche Ergebnis erzielt.

#### 1-Phenyl-1.2-dirhodan-äthan.

1 g Styrol in 5 ccm Essigsäure, 2 g Natriumrhodanid in 20 ccm Säure, 0.5 ccm Brom (1.6 g) in 10 ccm Säure. Nach 5 Min. gossen wir die Reaktionsflüssigkeit in Wasser ein, worauf sich am Boden des Gefäßes eine zähflüssige Masse abschied. Aus dieser wurden bei Behandlung mit genügenden Mengen heißen Wassers und allmählichem Abkühlen Krystalle des 1-Phenyl-1.2-dirhodan-äthans<sup>20)</sup> vom Schmp. 101° in einer Ausbeute von 65% d. Th. gewonnen.

#### 1-[p-Methoxy-phenyl]-1.2-dirhodan-propan.

2.8 g Anethol und 9 g Natriumrhodanid löste man in 50 ccm Essigsäure und tropfte 1 ccm Brom in 10 ccm Säure bei guter Kühlung hinzu. Die mit dem doppelten Volumen Wasser versetzte Reaktionsflüssigkeit blieb mehrere Stunden stehen. Darauf erfolgte Krystall-Abscheidung, und nach

<sup>18)</sup> B. 56, 2519 [1923], 58, 1556 [1925].

<sup>19)</sup> L. F. Sonnenschein, Ar. [2] 85, 1 [1856].

<sup>20)</sup> A. Nagel, A. 216, 324 [1883].

Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und Äther resultierte in einer Ausbeute von 75% d. Th. das bei 87° schmelzende Anethol-dirhodanid<sup>21)</sup>.

Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfid.

a) 1.2 g Antipyrin und 2 g Natriumrhodanid lösten wir in 30 ccm Essigsäure und tropften unter guter Kühlung 0.5 ccm Brom in 50 ccm Essigsäure ein. Das mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Reaktionsgemisch versetzte man mit Natronlauge (15-proz.) bis zur schwach alkalischen Reaktion. Die gelbe Lösung schied nach einigen Minuten Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser ohne weitere Reinigung den Schmp. 256° des Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfids<sup>22)</sup> zeigten. Ausbeute 1.3 g.

b) In eine Lösung von 1.8 g Antipyrin und 5 g Natriumrhodanid in 32 ccm Essigsäure leiteten wir so lange Chlor ein, bis die durch den Zusatz von wenig Eisenchlorid hervorgerufene Rotfärbung verschwand. Die schwach getrübbte Lösung wurde in der unter a beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Ausbeute des aus Alkohol (50-proz.) umkrystallisierten Disulfids betrug 70% d. Th.

### 30. N. Prileschajew:

#### Über organische Halogenoxyde: Die Oxydation des Chlor-1-heptens-1 und Chlor-2-octens-2 mit Benzopersäure.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Bielorussisch. Universität in Minsk.]

(Eingegangen am 11. Dezember 1925.)

Halogenierte Oxyde, bei denen das Halogen sich außerhalb des Oxydringes befindet, sind in einer Reihe von Vertretern dargestellt und untersucht worden. Sie haben sich als recht beständige Verbindungen erwiesen.

Dagegen waren die halogenierten Oxyde, bei denen das Halogen sich im Oxydring befindet, bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, auch diese Verbindungen darzustellen. So hat sich Wurtz<sup>1)</sup> bemüht, das Oxyd des Brom-äthylens durch Bromieren des Äthylenoxyds zu gewinnen. Er gibt an, daß das nicht ganz reine Brom-äthylenoxyd (Frakt. vom Sdp. 120—150°) unter der Einwirkung von Alkali Essigsäure liefert:



.O—

Bei der Nachprüfung des Wurtzschen Versuches fand Demol<sup>2)</sup> jedoch, daß das von Wurtz als Brom-äthylenoxyd aufgefaßte Produkt eine komplizierte Mischung verschiedener Verbindungen darstellte, die kein Äthylenoxyd enthielt. Demol versuchte dann, das Brom-äthylenoxyd durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Brom-äthylen darzustellen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß er den gewünschten Körper in Händen hatte, als er nachträglich das Produkt der obigen Reaktion mit Alkali behandelte. Es entstand eine Verbindung, die den Sdp. 89—92° besaß, gegen Alkali beständig war, Fehlingsche Lösung reduzierte, und deren analytischen Werte der Formel

<sup>21)</sup> H. P. Kaufmann und J. Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**, 139 [1923].

<sup>22)</sup> H. P. Kaufmann und J. Liepe, B. **56**, 2514 [1923].

<sup>1)</sup> A. ch. [3] **69**, 325.    <sup>2)</sup> B. **9**, 97 [1876].