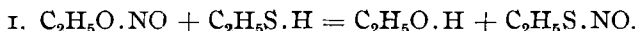


415. Hans Lecher und Werner Siefken: Nitrosyl-Derivate des zweiwertigen Schwefels, II.: Das Nitrosyl-äthylmercaptid, II.

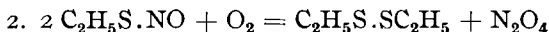
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir gezeigt, daß man beim Umestern von Äthylnitrit mit Mercaptan glatt das „Nitrosyl-äthylmercaptid“ oder „Äthyl-thionitrit“ erhält:



Nachdem wir erkannt hatten, daß diese interessante Verbindung lebhaft mit dem Luft-Sauerstoff reagiert, wobei in der Hauptsache nach der Gleichung:



Diäthyldisulfid und Stickstofftetroxyd entstehen, war uns die Isolierung des intensiv roten, flüssigen Stoffes unter Luft-Ausschluß gelungen. Denn seine thermische Dissoziation in Diäthyldisulfid und Stickoxyd:

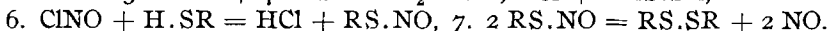
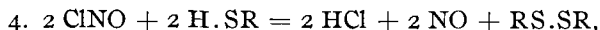


deren schädlicher Einfluß von früheren Autoren überschätzt worden war, verläuft bei Zimmer-Temperatur nur langsam. Die vorliegende Mitteilung soll das Bild ergänzen, welches wir in unserer ersten Arbeit vom Nitrosyl-äthylmercaptid entworfen haben.

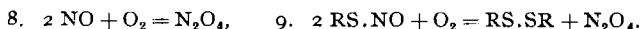
I. Bildung und Darstellung aus Nitrosylchlorid und Äthylmercaptan.

H. S. Tasker und H. O. Jones²⁾ haben als erste beobachtet, daß Nitrosylchlorid mit Mercaptanen (oder Mercaptiden) rote Produkte liefert, die sich auch in Lösung rasch unter Entfärbung und Entwicklung von Stickoxyden zersetzen; wegen dieser angeblichen Zersetzlichkeit haben die englischen Autoren kein Alkyl-thionitrit isolieren können. Jüngst hat H. Rheinboldt³⁾ die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf viele Mercaptane (und Mercaptide) untersucht; er konnte verschiedene tertiäre Alkyl-thionitrite und zwei aromatische Bis-thionitrite isolieren, aber die Darstellung der einfachsten primären aliphatischen und aromatischen Vertreter ist auch ihm nicht geglückt. Nachdem wir nunmehr genaue Kenntnis von den Eigenschaften des Äthyl-thionitrits besitzen, wollten wir untersuchen, ob und warum die Umsetzung von Äthylmercaptan mit Nitrosylchlorid Schwierigkeiten bereitet, während die Umesterung mit Äthylnitrit so glatt verläuft.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Mercaptane spielen folgende Reaktionen eine Rolle:



Arbeitet man — wie Tasker und Jones — an der Luft, so kommt weiterhin noch die Autoxydation des Stickoxyds (8) und Nitrosylmercaptids (9) in Betracht:



¹⁾ B. 59, 1314 [1926].

²⁾ Soc. 95, 1917 [1909].

³⁾ B. 59, 1311 [1926].

Tasker und Jones hatten die Luft-Empfindlichkeit der Thio-nitrite übersehen und daher die Reaktion 9 nicht in Erwägung gezogen. Dagegen haben sie, wie auch Jones und Matthews⁴⁾ beobachtet, daß Mercaptane Nitrosylchlorid bis zum Hydroxylamin-Hydrochlorid hydrieren (Gl. 5) können. Andererseits wiesen die von ihnen beobachteten intensiven Rottfärbungen auf die Bildung von Thio-nitriten (Gl. 6) hin; die Entfärbung und Entwicklung von Stickoxyden schoben sie auf die thermische Dissoziation (Gl. 7), an welche sich die Oxydation des Stickoxyds (Gl. 8) anschloß.

Unsere Versuche über die Reaktion zwischen Nitrosylchlorid und Äthylmercaptan ergaben Folgendes: Die unverdünnten Stoffe reagieren auch bei tiefer Temperatur (Schmp. des ClNO: -65°) sehr heftig miteinander und wegen lokaler Erwärmung vorwiegend nach Gl. 4, das Mercaptan hydriert das Nitrosylchlorid zu Chlorwasserstoff + Stickoxyd und wird dabei zum Disulfid dehydriert; daneben bildet sich nach 5 etwas Hydroxylamin-Hydrochlorid und nach 6 sehr wenig Nitrosylmercaptid. Arbeitet man aber in Lösung, so kann man durch starke Kühlung die Hydrierung des ClNO (Gl. 4 u. 5) weitgehend zurückdrängen zugunsten der Thio-nitrit-Bildung; um etwa -50° bildeten sich ca. 80% Äthyl-thionitrit (Gl. 6), daneben etwa 8–10% Stickoxyd (neben Disulfid, Gl. 4) und ein wenig Hydroxylamin-Hydrochlorid (Gl. 5). Die thermische Dissoziation (Gl. 7) macht sich im Einklang mit unseren früheren Beobachtungen erst bei höherer Temperatur störend bemerkbar. Es gelingt demnach auch, bei Luft-Ausschluß das Nitrosylmercaptid zu isolieren. Obgleich im Rohprodukt ca. 80% d. Th., nach dem Ausschütteln mit Eiswasser und Trocknen noch 65% enthalten sind, ließen sich nur etwa 30% rein fassen, weil die Trennung von den in Betracht kommenden Lösungsmitteln schwierig ist.

Wenn Nitrosylchlorid und Mercaptan hauptsächlich Stickoxyd + Disulfid geben, wie dies bei ungenügender Kühlung der Fall ist, so ließe sich an die Möglichkeit denken, daß bei dieser Reaktion irgendein Katalysator am Werke ist, der die thermische Dissoziation (7) sehr beschleunigt. Dann würden Bildung (6) und Zerfall (7) des Thio-nitrits so rasch aufeinander folgen, daß die Reaktion 4 nur vorgetäuscht wird⁵⁾. Das ist aber nicht der Fall. Denn nimmt man die Umsetzung bei tiefer Temperatur vor, so wird zunächst nur wenig (z. B. 8%) NO entwickelt und viel (z. B. 80%) Nitrosylmercaptid gebildet. Die thermische Dissoziation desselben müßte nun beim Erwärmen bedeutend rascher erfolgen als sonst, wenn ein solcher Katalysator tatsächlich vorhanden wäre. Das geschieht aber nicht, einmal entstandenes Äthyl-thionitrit ist ebenso beständig wie sonst auch. Durch einen besonderen Versuch haben wir uns vergewissert, daß Chlorwasserstoff den thermischen Zerfall zumindest nicht in störender Weise beschleunigt.

So hat es seine volle Berechtigung gehabt, daß wir schrieben: „Wenn also Tasker und Jones beobachteten, daß sich ihre roten Produkte aus Nitrosylchlorid und Mercaptanen schon bei niedriger Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyden rasch entfärbten, so haben sie nicht etwa den thermischen Zerfall in Disulfid und Stickmonoxyd wahrgenommen, sondern die Autoxydation zu Disulfid und Stickdioxyd.“

Wenn so auch die Umsetzung zwischen Nitrosylchlorid und Mercaptan bei tiefer Temperatur zum Äthyl-thionitrit führt, das sich bei Luft-Ausschluß isolieren läßt, so können wir diese Methode als Darstellungsweise doch nicht empfehlen; sie ist umständlicher und liefert schlechtere Ausbeuten als die Umesterung von Äthylthionitrit mit Mercaptan.

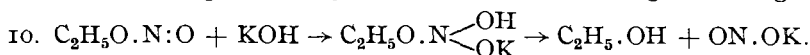
⁴⁾ Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**, 529 [1910].

⁵⁾ So formuliert z. B. Rheinboldt, a. a. O., S. 1311, die Reaktion 4. als Aufeinanderfolge von 6. und 7.

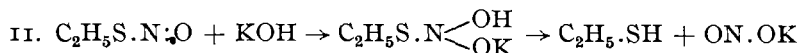
II. Reaktionsträgheit der Nitrosogruppe.

Wir hatten bereits in der ersten Mitteilung erwähnt, daß Äthyl-thionitrit schwer verseift wird. Es steht mit dieser Eigenschaft in bemerkenswertem Gegensatz zu seinem Sauerstoff-Analogen Äthylnitrit. Da die Schwefelverbindung in Wasser völlig unlöslich ist, konnte man ihre Resistenz gegenüber Wasser, wäßrigen Säuren und Laugen auf diese Unlöslichkeit zurückführen. Nun finden wir aber, daß auch alkoholisches Natron nicht (oder nur sehr langsam) verseift; damit wird diese Erklärung hinfällig.

Die Verseifung des Äthylnitrits nimmt wohl folgenden Weg:

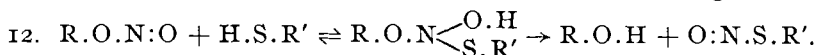


Wenn der analoge Vorgang beim Äthyl-thionitrit:

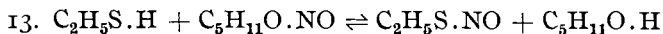


nicht eintritt, so wird der Grund wohl darin zu suchen sein, daß die erste Phase, die Addition des Wassers oder Alkalihydroxyds an die N:O-Bindung, nicht erfolgt. Die S.N-Bindung ist hier besonders locker und dissoziiert (3) schon bei gewöhnlicher Temperatur; die N:O-Bindung aber ist fest ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S...N}\equiv\text{O}$) und nicht mehr fähig, Dipol-Verbindungen zu addieren. So kommt die paradoxe Erscheinung zustande, daß die lockere S.N-Bindung zwar leicht durch thermische Dissoziation, aber schwer durch Verseifung zu spalten ist.

Unter Berücksichtigung dieser Valenz-Verhältnisse versteht man auch, warum sich Alkylnitrite durch Mercaptane so glatt zu Alkyl-thionitriten umestern lassen. Diese Reaktion nimmt wohl folgenden Weg:



Die Nitrosogruppe des Alkylnitrits addiert leicht das Mercaptan zu einem Zwischenprodukt, das weiter in Alkohol + Alkyl-thionitrit zerfällt, vielleicht sich auch rückwärts in Alkylnitrit + Mercaptan spalten kann. Aber die zweite Reaktionsphase ist nicht umkehrbar, da die feste N:O-Bindung des Thio-nitrits Alkohol nicht addiert. Daher kann die Umesterung nur von links nach rechts verlaufen. Wir haben Nitrosyl-äthylmercaptid mit Amylalkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd etwas über den Siedepunkt des Mercaptans erwärmt. Unter diesen Bedingungen müßte aus einem Gleichgewicht:



ständig das Mercaptan entfernt werden, d. h. die Reaktion müßte von rechts nach links verlaufen. Dies geschah aber im Einklang mit obigen Überlegungen nicht.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß man auch das Triphenylmethyl-thionitrit von Vorländer und Mittag⁶⁾ am einfachsten durch Umesterung von Äthylnitrit mit Triphenyl-thiocarbinol darstellt.

III. Die Farbe.

Die augenfälligste Eigenschaft des Äthyl-thionitrits und der anderen Alkyl-thionitrite ist ihre intensive Färbung.

⁶⁾ B. 52, 422 [1919].

Schon zu einer Zeit, als das Nitrosyl-mercaptid nur in Lösung beobachtet⁷⁾ worden war, hat seine Farbe die Aufmerksamkeit von Staudinger und Siegwart⁷⁾ erregt. Diese Autoren verglichen 5 Typen von Nitrosoverbindungen: das grüne Nitroso-benzol, das rote Nitrosylchlorid, das rote Äthyl-thionitrit, das farblose Äthylnitrit, ein farbloses Nitrosamin; die Farbe, welche der Chromophor —N:O verleiht, werde so durch die verschiedenen Liganden modifiziert. Analog äußere sich der Einfluß der Substituenten bei den Thiocarbonyl- und den α -Dicarbonyl-Verbindungen.

Auch wir hatten zunächst vermutet, daß die Nitrosogruppe selbst oder präziser ihre N:O-Bindung die Färbung der Alkyl-thionitrite bewirke. Später sind uns indes gegen diese Deutung Bedenken gekommen. Die chromophore Nitrosogruppe ist durch eine besonders ungesättigte Doppelbindung zwischen N und O charakterisiert; St. Goldschmidt und Christmann⁸⁾ diskutieren für das Nitroso-benzol sogar die Formulierung als Radikal $C_6H_5.N.O$. Jedenfalls sind dort die locker gebundenen Valenz-

: :
: :

Elektronen, die sichtbares Licht absorbieren, an oder zwischen Stickstoff und Sauerstoff zu suchen.

Beim Äthyl-thionitrit sind die Valenz-Verhältnisse ganz verschieden: die Bindung zwischen Schwefel und Stickstoff ist hier sehr locker, aber die Doppelbindung zwischen N und O ist ungewöhnlich fest. Wir glauben daher, daß die locker gebundenen, sichtbares Licht absorbierenden Valenz-Elektronen hier nicht zwischen N und O, sondern zwischen S und N zu suchen sind. Eine „einfache“ Bindung (nämlich zwischen S und Cl) ist z. B. auch im Phenyl-schwefelchlorid, $C_6H_5S.Cl$ ⁹⁾, und im Schwefeldichlorid, SCl_2 , für die Farbe verantwortlich. Vielleicht wäre es überhaupt besser, statt von „chromophoren Gruppen“ im Einklang mit der modernen Auffassung der Absorption heute von „chromophoren Bindungen“ zu sprechen.

Während das Äthyl-thionitrit nur rotes Licht durchläßt, läßt das Triphenylmethyl-thionitrit neben rotem auch (weniger) grünes, (wenig) blaues und (sehr wenig) gelbes Licht durch; seine Lösungen sind in der Durchsicht bei großer Konzentration oder Schichtdicke rot, in verdünntem Zustande oder in kleiner Schicht grün gefärbt¹⁰⁾. Beim Triphenylmethyl-thionitrit betätigt sich vielleicht auch die N:O-Bindung farbgebend, weil hier diese Bindung etwas lockerer, die S.N-Bindung dafür fester ist. Ähnliche Verhältnisse scheinen nach der Arbeit von Rheinboldt³⁾ allgemein bei tertiären Alkyl-thionitriten vorzuliegen. Möglicherweise nähert sich hier die N:O-Gruppe dem Zustande, den sie im Nitroso-benzol hat. Eine quantitative spektralanalytische Untersuchung würde sicher interessante Aufschlüsse bringen.

Es sei noch erwähnt, daß sich Äthylnitrit oder Amylnitrit auch als Reagenzien auf Mercaptane verwenden lassen, deren Anwesenheit sich durch das Auftreten einer Rotfärbung verrät.

⁷⁾ Helv. 3, 827 [1920]. ⁸⁾ A. 442, 246 [1925].

⁹⁾ Lecher und Holschneider, B. 57, 755 [1924]; Lecher und Mitarbeiter, B. 58, 409 [1925].

¹⁰⁾ Es ist unkorrekt, diese Erscheinung als „Dichroismus“ zu bezeichnen, wie Rheinboldt es tut. Man beobachtet solche Veränderungen des Farbtons beim Verdünnen oder Ändern der Schichtdicke, wenn verschiedene Farben verschieden stark absorbiert werden. Manche Organiker beschreiben einen solchen Fall in der Weise, daß sie z. B. sagen: „Die Lösung ist rot und »tingiert« grün“.

Beschreibung der Versuche.

Nitrosylchlorid und Äthylmercaptan.

1. Umsetzung ohne Lösungsmittel: Dieser Versuch wurde in einem breiten Reagierglas ausgeführt, das mit Pentan-Thermometer und Tropftrichter versehen und mit einem Chlorcalcium-Rohr abgeschlossen war. In diesem Gefäß wurden 10 ccm Nitrosylchlorid auf -65° gekühlt, wobei ein Teil auskristallisierte. Innerhalb von 2 Stdn. wurden 15 g (ber. 13.5 g) Mercaptan zugetropft. Die abgelesene Temperatur stieg nie über -50° , doch reagierte jeder einfallende Tropfen unter Zischen, also lokaler Erhitzung; Chlorwasserstoff-Entwicklung. Das Reaktionsprodukt war dunkel gefärbt und hatte etwas krystallisiertes Hydroxylamin-Hydrochlorid ausgeschieden, identifiziert mit den Reaktionen von Bamberger¹¹⁾ und Haber¹²⁾. Die Flüssigkeit wurde mit einer Mischung aus 3 Tln. kryst. Chlorcalcium und 2 Tln. Eis ausgeschüttelt und mit feingekörntem, wasser-freiem Chlorcalcium bei -50° getrocknet. Das Produkt war dann schwach rot gefärbt und gab bei der Vakuum-Destillation nur Diäthyl-disulfid. Unter solchen Bedingungen entsteht also so gut wie kein Äthyl-thionitrit.

2. Umsetzung in Acetylen-tetrachlorid bei -50° bis -40° ; Verlauf der Stickoxyd-Entwicklung: Der Versuch wurde in einem kurzen und breiten, dickwandigen Reagierglas ausgeführt, das wir mit Aceton-Kohlensäure-Mischung kühlten. Es war mit einem Gummistopfen verschlossen, der einen Tropftrichter mit angeschmolzenem Gas-Einleitungsrohr, ein Pentan-Thermometer und ein Gas-Ableitungsrohr trug. Dieses war durch eine Gabelung mit zwei Meßzylindern zu je 1 l verbunden; die Zylinder waren mit 50-proz. Kalilauge gefüllt und mit Niveaugefäß versehen und wurden nacheinander in Betrieb genommen. Während des Versuches strich Kohlensäure durch die Apparatur.

Im Reagierglas befand sich eine Lösung von 4.2 g Nitrosylchlorid in 30 ccm *symm.* Tetrachlor-äthan. Bei -50° wurde mit dem Zutropfen einer Lösung von 4.3 g Äthylmercaptan in 12 ccm Acetylen-tetrachlorid begonnen; das Zugeben dauerte $\frac{1}{2}$ Stde., die Lösung wurde intensiv rot, die Temperatur stieg dabei auf -40° . Dann wurde wieder auf -50° gekühlt. 2 Stdn. nach Versuchsbeginn waren 130 ccm NO (16° , 741 mm) entwickelt; das ist annähernd die Menge, welche bei -50° bis -40° durch Hydrierung des Nitrosylchlorids (Gl. 4) entsteht und welche also nur etwas über 8% der theoretisch möglichen Menge beträgt.

Nun wurde in $\frac{1}{2}$ Stde. auf $+12^{\circ}$ erwärmt; dabei entwichen nur 50 ccm NO, welches teils gelöst war, teils durch thermische Dissoziation des Nitrosylmercaptids und vielleicht auch zum Teil durch Hydrierung noch unverbrauchten Nitrosylchlorids entstand. Erst bei stärkerem Erwärmen wurde die thermische Dissoziation des Äthyl-thionitrits lebhafter: nach weiteren 20 Min. und bei 53° waren weitere 540 ccm NO, nach weiteren 90 Min. und bei 70° noch 670 ccm NO (16° , 741 mm) entwickelt, die Lösung war dann farblos. Diese 1210 ccm NO stammten ausschließlich aus dem bei $+12^{\circ}$ in der Lösung vorhandenen Thionitrit, dessen Menge somit gegen 80% d. Th. betrug.

Im ganzen wurden 1390 ccm (16° , 741 mm) oder gegen 90% der berechneten Menge Stickoxyd aufgefangen.

3. Umsetzung in Dekalin bei -60° ; Bestimmung der gebildeten Nitrosylmercaptid-Menge durch thermische Spaltung: Reaktionsgefäß wie bei 1. Zu einer Mischung von ca. 10 g Nitrosylchlorid und

¹¹⁾ B. 32, 1805 [1899].

¹²⁾ B. 29, 2444 [1896].

30 ccm Dekalin tropfte bei -60° innerhalb 1 Stde. eine Mischung von 15 g (d. i. $1\frac{1}{2}$ der ber. Menge) Äthylmercaptan mit 15 ccm Dekalin; Dunkelfärbung, Abscheidung von etwas Hydroxylamin-Hydrochlorid, Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach Beendigung des Zutropfens erwärmten wir auf 0° , um die Reaktion zu beenden und viel gelösten Chlorwasserstoff zu vertreiben. Es wurde 2-mal mit Eiswasser ausgeschüttelt, dann bei -50° über Chlorcalcium getrocknet.

Die rote Lösung wurde im Kohlensäure-Strom unter Rückfluß auf $70-120^{\circ}$ erwärmt und das gebildete Stickoxyd über 50-proz. Kalilauge aufgefangen: 2470 ccm NO (20° , 740 mm), entspr. 65% d. Th. Es sind also bei diesem Versuch mindestens 65% der berechneten Menge Äthylthionitrit entstanden. Der nächste Versuch zeigt, daß sich aber kaum die Hälfte isolieren läßt.

4. Umsetzung in Dekalin bei -55° bis -50° ; Isolierung des Äthylthionitrits: Umsetzung und Aufarbeitung wie bei 3 mit folgenden Abweichungen: 9.5 ccm NOCl (in 30 ccm Dekalin), 16 g Mercaptan (in 15 ccm Dekalin); Reaktions-Temperatur -55° bis -50° ; zum Ausschütteln wurde Chlorcalcium-Eis-Mischung verwendet.

Aus der getrockneten Dekalin-Lösung wurde das Thio-nitrit unter 15 mm Kohlensäure-Druck in eine auf -80° gekühlte Vorlage destilliert. Dabei mußte das Bad auf $15-45^{\circ}$ erhitzt werden, was natürlich bedeutende Verluste durch thermische Zersetzung bewirkt; überdies war das zurückgebliebene Dekalin noch schwach rot gefärbt. Das Destillat wurde dann in der früher¹³⁾ beschriebenen Weise unter 97 mm nochmals destilliert. Ausbeute an reinem Äthylthionitrit 5.5 g = 30% d. Th., während bei der Äthylnitrit-Methode gegen 70% erhalten werden.

Thermische Dissoziation bei Gegenwart von Chlorwasserstoff.

Die Versuchs-Anordnung war ganz die gleiche wie bei unserem Versuch Nr. 2 über die thermische Dissoziation des Äthylthionitrits auf S. 1319 der 1. Mitteilung. Verwendet wurden 9.8 g Nitrosylmercaptid, die mit 1 ccm ätherischer Salzsäure versetzt waren. Die Temperatur des Thermostaten war $+15-16^{\circ}$. Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. waren 40 ccm NO (18° , 744 mm), nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. 74 ccm entwickelt. Die entsprechenden Mengen bei dem zitierten Versuch ohne Chlorwasserstoff waren 21 und 55 ccm, doch war die Versuchs-Temperatur 2— 3° tiefer. Nach $4\frac{1}{3}$ Stdn. betrug der Zerfall bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff etwa 2%, bei Anwesenheit 3%. Dieser Unterschied dürfte durch die etwas höhere Temperatur in letzterem Falle und durch Versuchsfehler bedingt sein. Ein etwaiger katalytischer Einfluß von Chlorwasserstoff wäre jedenfalls so gering, daß er die Umsetzung von Mercaptan mit Nitrosylchlorid zum Thio-nitrit bei tiefer Temperatur nicht stören kann.

Verseifungsversuch mit methylalkoholischem Natron.

8 g Natrium wurden in 150 ccm Methylalkohol gelöst. Nach Zufügen von 10 ccm Wasser wurden unter Stickstoff 10 g frisch destilliertes Äthylthionitrit zugegeben. Die klare, rote Lösung blieb bei Zimmer-Temperatur mehrere Tage unter Stickstoff. Dabei blieb die Farbe in fast unverminderter Intensität bestehen. Da als Produkte einer Verseifung das farblose Natriummercaptid und das farblose Natriumnitrit zu erwarten wären, war somit eine Verseifung in nennenswertem Umfange nicht eingetreten. Eine Wiedergewinnung des unveränderten Nitrosylmercaptids ist aus experimentellen Gründen nicht möglich gewesen.

¹³⁾ B. 59, 1318 [1926].

Die thermische Dissoziation in Diäthyldisulfid und Stickoxyd machte sich bei der Lösung obiger Konzentration und bei Zimmer-Temperatur noch nicht störend bemerkbar. Wohl aber in der Wärme, so daß wir den Verseifungsversuch bei höherer Temperatur nicht ausführen konnten.

Nicht-Umkehrbarkeit der Umesterung von Alkylnitrit-Mercaptan.

Durch eine auf 40—50° erwärmte Mischung von 11 g frisch destilliertem Äthylthionitrit und 60 ccm Amylalkohol wurde ein Strom trockner Kohlensäure geleitet. Das Gas passierte dann ein auf —30° gehaltenes Kühlgefäß und ging durch ein Chlorcalcium-Rohr in Meßzylinder, welche mit 50-proz. Kalilauge gefüllt waren.

Wäre die Reaktion: Amylnitrit + Äthylmercaptan = Amylalkohol + Äthylthionitrit umkehrbar, so würde bei obiger Versuchs-Anordnung das bei 37° siedende Mercaptan ständig aus dem Gleichgewicht entfernt werden, die Umsetzung müßte mithin von rechts nach links verlaufen.

Der Versuch wurde 6 Stdn. lang durchgeführt. Im Kühlgefäß kondensierten sich nur niterissenes Äthylthionitrit und Diäthyldisulfid, kein Mercaptan. Das Disulfid stammt aus der thermischen Dissoziation, die unter diesen Bedingungen beträchtlich ist; denn es wurden in den Meßgefäßen 1100 ccm Stickoxyd (17°, 732 mm) aufgefangen, d. s. 37% der möglichen Menge. Das Reaktionsgemisch enthielt zum Schluß noch viel unverändertes Äthylthionitrit.

Umesterung von Äthylnitrit mit Triphenylthiocarbinol.

2 g des Thiocarbinols wurden mit 10 ccm Äthylnitrit unter Kühlung übergossen. Bei leichtem Schütteln gingen die farblosen Krystalle des Mercaptans in Lösung, und an ihrer Stelle schieden sich schöne, grüne Krystalle des Thionitrits ab. Das Äthylnitrit wurde durch gelindes Erwärmen, der Alkohol im Vakuum entfernt. Das Produkt ist dann bereits rein, Ausbeute theoretisch. Da die Verbindung unter Zersetzung (stürmischer Gas-Entwicklung) schmilzt, schwankt der Schmelzpunkt etwas nach der Art des Erhitzens. Ein aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiertes Präparat schmolz bei langsamen Anheizen scharf bei 99°¹⁴⁾, bei 95° wurde eine starke Vertiefung der Farbe beobachtet.

Notizen über Absorptionsspektren.

1. Äthylthionitrit läßt bei 8 mm Schichtdicke nur Rot zwischen 635 und 690 μ durch.

2. Triphenylmethylthionitrit: Bei 11 mm Schichtdicke läßt eine 10-proz. benzolische Lösung nur Rot von 650—700 μ durch, eine 6-proz. Grün zwischen 500 und 545 und Rot zwischen 640 und 700 μ ; erstere ist in der Durchsicht intensiv rot, letztere schmutzig gelbrot. Eine 3-proz. Lösung läßt durch: schwach Blau 475—500, stark Grün 500—555 und Rot 640—700 μ ; sie ist in der Durchsicht grün mit Stich ins Gelbrot. Eine 2-proz. Lösung ist bei 11 mm Schichtdicke in der Durchsicht rein grün; sie läßt durch Blau bis Grün 475—560, dann schwach Gelbgrün und Gelb 560—590, worauf starke Absorption zwischen 590 und 630 folgt, schließlich läßt sie wieder Rot bis 700 μ durch.

Die Bildung von Äthylthionitrit als Farbreaktion auf Mercaptan.

Die Reaktion wird am bequemsten so ausgeführt, daß man die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Äthyl- oder Amylnitrit versetzt; bei Anwesenheit von Mercaptanen entsteht eine Rotfärbung. Um die Empfind-

¹⁴⁾ Vorländer und Mittag, a. a. O., 104°.

lichkeit der Reaktion kennen zu lernen, wurde jeweils 1 Tropfen Äthylmercaptan zu n ccm einer Mischung von 1 Tl. Äthylnitrit mit 10 Tln. Äther gebracht:

- n = 5.5: intensiv rote Lösung,
 11 : erdbeerrote Lösung,
 27.5: rötliche Lösung,
 55 : ganz schwach rötliche Lösung; Empfindlichkeits-Grenze.

Die Fällungsreaktion mit Quecksilberchlorid ist empfindlicher: alkoholische Sublimat-Lösung erzeugt in einer Mischung von 1 Tropfen Mercaptan mit 50 ccm Alkohol sofort deutliche Fällung, mit 200 ccm Alkohol sofort Trübung von Quecksilber-mercaptchlorid.

Leitet man Stickstofftetroxyd in Diäthyldisulfid, welches nicht besonders gereinigt wurde, so entsteht eine deutliche Rotfärbung. Diese wird durch eine geringe Verunreinigung des Disulfids mit Mercaptan verursacht. Wir schüttelten Diäthyldisulfid 4 Stdn. mit gelbem Quecksilberoxyd und destillierten dann das Präparat im Vakuum; nun gab N_2O_4 keine Rotfärbung mehr.

416. Hans Lecher und Fritz Graf: Nitrosyl-Derivate des zweiwertigen Schwefels, III.: Notiz über das Nitrosyl-rhodanid.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rhodanwasserstoff entsteht eine intensiv rot gefärbte Verbindung¹⁾, deren Bildung und Eigenschaften in älterer Zeit von E. W. Davy²⁾, jüngst wieder von Söderbäck³⁾ gründlich untersucht wurden. Söderbäck sprach den roten Stoff wohl mit Recht als Nitrosyl-rhodanid, O:N.S.C:N, an. Er beobachtete dessen Bildung auch bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Rhodansilber. Dagegen ist seine Angabe nicht richtig, daß Stickoxyd und freies Rhodan Nitrosyl-rhodanid liefern: reines Stickoxyd gibt mit Rhodan-Lösung keine Färbung.

Durch eine Lösung von $\frac{3}{100}$ Molen Rhodan in 80 ccm absol. Äther wurde zuerst Kohlensäure, dann Stickoxyd geleitet, welches sorgfältig von höheren Oxyden befreit war. Die Versuchs-Temperatur betrug zuerst -20° , dann 0° , schließlich $+20^\circ$. Es trat keine Färbung ein (Siefken).

Das Nitrosyl-rhodanid konnte bisher weder isoliert noch indirekt analysiert werden, da es außerordentlich leicht in Stickoxyd und freies Rhodan dissoziiert: $2 \text{ON.SCN} = 2 \text{ON} + \text{NCS.SCN}$. Das Rhodanid steht mit dieser Zerfalls-Tendenz in der Reihe der Nitrosylhalogenide zwischen dem wenig beständigen Bromid und dem unbeständigen Jodid; dies entspricht ganz der elektrochemischen Stellung des Rhodans zwischen Brom und Jod⁴⁾.

Trotz dieser Feststellung Söderbäcks wollten wir nochmals die Isolierung des Rhodanids versuchen, da Lecher bei früheren Gelegenheiten die Erfahrung gemacht hatte, daß Rhodanverbindungen mitunter beständiger

¹⁾ Besnou, J. 1852, 439; zitiert nach Söderbäck.

²⁾ Phil. Mag. [4] 30, 228 [1865]. ³⁾ A. 419, 298 [1919].

⁴⁾ N. Bjerrum und A. Kirschner, „Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan“, Kopenhagen, Host & Sohn, 1918.