

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: $2 ON.SCN = 2 ON + NCS.SCN$. 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

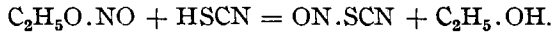
¹⁾ Besnou, J. 1852, 439; zitiert nach Söderbäck.

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.

sind, als nach dieser elektrochemischen Stellung des Rhodans unter den Halogenen zu erwarten wäre⁵⁾).

In den vorangegangenen Mitteilungen⁶⁾ haben Lecher und Siefken gezeigt, daß man Thiole mit Äthylnitrit glatt in ihre Nitrosyl-Derivate überführen kann. Dieses Verfahren wurde nun auf den Rhodanwasserstoff übertragen, der ebenso glatt unter Bildung von Nitrosyl-rhodanid reagiert:



Wir mußten aber zu unserem Bedauern feststellen, daß die Verbindung in der Tat überaus zersetzlich ist. In größerer Konzentration tritt der Zerfall in Stickoxyd und Rhodan sogar noch bei -60° lebhaft ein, in 1-*n*. Lösung noch bei -40° . Wir haben deshalb auf die Isolierung, welche sehr tiefe Temperaturen erfordern würde, verzichtet.

Wir begnügen uns mit der Wiedergabe eines typischen Versuches: Kryst. Phosphorsäure wurde durch wenig Wasser eben verflüssigt und in einem Scheidetrichter mit Äther überschichtet. Dann wurde unter Kühlung höchst konzentrierte Rhodankalium-Lösung zugefügt und ausgeschüttelt. Man erhält so eine leicht gelb gefärbte, ziemlich konzentrierte, ätherische Lösung von Rhodanwasserstoff, die nur kurze Zeit haltbar ist. An einem aliquoten Teil wurde durch Ausschütteln mit *n*-Lauge und Zurücktitrieren mit *n*-Säure ermittelt, daß die Lösung 2.39-*n*. war.

Der Versuch wurde wieder in einem kurzen, breiten, dickwandigen Reagierglas ausgeführt, das durch Aceton-Kohlensäure gekühlt war. Es war mit Tropftrichter mit angeschmolzenem Gas-Einleitungsrohr, mit Pentan-Thermometer und Gas-Ableitungsrohr versehen. Letzteres stand mit einem Meßzylinder in Verbindung, der mit 50-proz. Kalilauge gefüllt war. Während des Versuches wurde Kohlendioxyd durch die Apparatur geleitet.

Zu einer Mischung von 3.9 g Äthylnitrit (ber. 3.6 g) mit 20 ccm absol. Äther tropften wir bei -78° 20 ccm der Rhodanwasserstoff-Lösung; die Flüssigkeit färbte sich tiefrot. Nun wurde das Dewar-Gefäß durch ein Becherglas mit -78° kaltem Aceton ersetzt, so daß allmählich Erwärmung folgte. Nach 10 Min.: -60° , 20 ccm; nach 25 Min.: -45° , 45 ccm; nach 35 Min.: -40° , 60 ccm NO (18^o, 738 mm). Nun wird die Gas-Entwicklung lebhaft. Nach 38 Min.: -35° , 80 ccm; nach 42 Min.: -32° , 130 ccm; nach 45 Min.: -30° , 200 ccm NO, stürmische Gas-Entwicklung. Nach 50 Min.: -26° , 360 ccm; nach 1 Stde.: -16° , 780 ccm NO u. s. f. Alle Zeitangaben sind seit Beginn des Versuches zu verstehen. Die NO-Mengen können nur annähernd angegeben werden, da bei der raschen Ablesung wohl noch etwas unabsorbierte Kohlensäure mitgemessen wurde. Völliger Zersetzung entsprächen 1071 ccm NO (0^o, 760 mm).

⁵⁾ So ist z. B. Schwefeldichlorid schon bei Zimmer-Temperatur zum kleinen Teil in Schwefelchlorür + Chlor dissoziiert, während das entsprechende Schwefeldirhodanid in seinen Lösungen keinen analogen Zerfall zeigt; Lecher und Wittwer, B. 55, 1481 [1922].

⁶⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung und B. 59, 1314 [1926].