

417. Hans Lecher und Georg Joseph: Über das Chlorrhodan von Kaufmann und Liepe.

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

(Eingegangen am 7. Oktober 1926.)

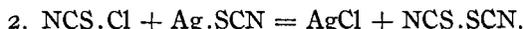
Durch Umsetzung molekularer Mengen Chlor und Rhodan in Lösung erhielten H. P. Kaufmann und J. Liepe¹⁾ eine farblose, krystallisierte Substanz, die als „Rhodanmonochlorid“, $N : C.S.Cl$, angesprochen wurde.

Welche Eigenschaften haben wir von diesem Chlorrhodan zu erwarten? Faßt man den Stoff als eine Verbindung des „Pseudohalogens“²⁾ Rhodan mit Chlor auf, so liegt der Vergleich mit Jod(I)-bromid, JBr , und Jod(I)-chlorid, JCl , nahe. Ferner wird man für die Prognose der Eigenschaften seine Zwischenstellung in den Reihen $NC.S.CN$, $NC.S.Cl$, $Cl.S.Cl$ und $NCS.SCN$, $NCS.Cl$, $Cl.Cl$ in Betracht ziehen, wobei man aber den weniger symmetrischen, stärker polaren Bau des Mittelgliedes berücksichtigen muß.

Das Chlorrhodan soll demnach eine flüssige oder tief schmelzende, leicht flüchtige, leicht lösliche Substanz von stechendem Geruch sein. Durch Wasser muß es in unterrhodanige Säure und Chlorwasserstoff hydrolysiert werden:



da die unterrhodanige Säure sich rasch verändert³⁾ und ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird, muß Chlorrhodan leicht und vollständig durch Wasser zersetzt werden. Noch leichter wird es durch Lauge gespalten werden. Mit Silberrhodanid muß es freies Rhodan liefern:

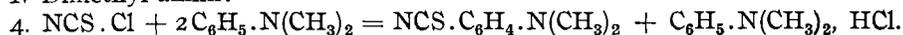


mit Eisen-Pulver in Äther müßte es eine rote Lösung von Eisenrhodanid geben.

Mit Diäthylamin wird sich Rhodan(I)-chlorid zu Diäthyl-rhodanamin⁴⁾ und Diäthylamin-Hydrochlorid umsetzen:



mit *N*-Dimethyl-anilin zu Rhodan-4-*[N*-dimethyl-anilin]⁵⁾ + salzsaurem *N*-Dimethyl-anilin:



Welche Eigenschaften zeigt die Verbindung von Kaufmann und Liepe? Das ist eine geruchlose, überaus schwer lösliche und nicht flüchtige Substanz, die sich um 200° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Gegen Wasser (1), ja sogar Lauge ist sie recht beständig. Sie reagiert weder mit Silberrhodanid (2), noch mit Eisen. Diese Substanz kann also nicht das Chlorrhodan $NCS.Cl$ sein.

Wegen der Geruchlosigkeit und Unschmelzbarkeit hatten auch Kaufmann und Liepe an die Möglichkeit gedacht, daß eine polymere Verbindung vorliegen könne. „Die in Chloroform ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung bewies jedoch, daß zum mindesten in diesem Lösungsmittel monomolekulares Rhodanchlorid, $(SCN)Cl$, vorliegt.“ Bei dieser Be-

1) B. 57, 923 [1924]. 2) Birckenbach und Kellermann, B. 58, 786 [1925].

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

4) Lecher und Speer, B. 56, 1104 [1923].

5) Söderbäck, A. 419, 275 [1919].

stimmung scheint aber ein Irrtum unterlaufen zu sein. Denn wir finden nach der Siedepunkts-Methode in Chloroform und Benzol, daß eine Verbindung von sechsmal so großem Molekül vorliegt. Die richtige Formel ist $C_6N_6Cl_6S_6$.

Mit Diäthylamin reagiert bei unseren Bedingungen das halbe Molekül unter Bildung von Diäthyl-rhodanamin (3), von welchen man also nur halb so viel erhält, als man aus der gleichen Gewichtsmenge Chlorrhodan, $NCS.Cl$, bekommen müßte; wie die andere Molekülhälfte reagiert, hat sich leider nicht aufklären lassen. Mit *N*-Dimethyl-anilin tritt erst bei höherer Temperatur Reaktion ein, und zwar so, wie wenn 6 $NCS.Cl$ reagieren würden (4): man erhält in fast berechneter Ausbeute Rhodan-4-[*N*-dimethyl-anilin].

Wenn auch die eben erwähnten Reaktionen gewisse Anhaltspunkte geben, so reicht das vorliegende Material doch nicht aus, eine Konstitutionsformel für die Substanz von Kaufmann und Liepe vorzuschlagen. Das monomolekulare Chlor-rhodan, $NCS.Cl$, ist noch unbekannt und wieder aus der Literatur zu streichen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung, physikalische Eigenschaften: Bei der Darstellung des sogen. „Rhodanmonochlorids“ haben wir uns an die Vorschrift von Kaufmann und Liepe gehalten, um sicher das gleiche Produkt zu erhalten. Aus 30 g Bleirhodanid und 14 g Brom in 100 ccm alkohol-freiem, trockenem Chloroform wird in üblicher Weise eine Rhodan-Lösung bereitet. Das Chlor wird aus 9 g Kaliumpermanganat und 40 ccm Salzsäure ($d = 1.17$) bei Zimmer-Temperatur⁶⁾ innerhalb 1 Stde. entwickelt, getrocknet und in die mit Eis gekühlte Rhodan-Lösung eingeleitet, in der man zuvor eine Spatelspitze sublimiertes Eisen(III)-chlorid gelöst hat. Man läßt in Kältemischung krystallisieren, saugt das Rohprodukt ab und wäscht es mit Chloroform. Dieses Rohprodukt, welches eine amorphe Verunreinigung enthält, wird sofort umkrystallisiert.

Wir krystallisieren aus Chloroform um und erhalten so sehr schöne, farblose Prismen, die beim Erhitzen im Capillarröhrchen (ohne zu schmelzen) bei etwa 160—170° gelb, gegen 200° orange werden und sich weiterhin noch stärker zersetzen. Diese aus Chloroform krystallisierten reinen Präparate sind — entgegen Kaufmann und Liepe — im Vakuum-Exsiccator wochenlang haltbar. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt — ähnlich wie bei diesen Autoren — nicht wesentlich über 20% der berechneten.

Kaufmann und Liepe benützten zum Umkrystallisieren heißes Benzol. Wir beobachteten, daß man beim Umkrystallisieren aus kochendem oder auch 60° warmem Benzol nur schwer reine Produkte erhält. Sie zeigen tiefere Zersetzungspunkte; hat man konz. Benzol-Lösungen länger erhitzt, so zeigen die Präparate einen tiefen Schmelzpunkt irgendwo zwischen 60° und 85° und erweisen sich dann unter dem Mikroskop als uneinheitlich. Dies gilt auch, wenn man reine, aus Chloroform krystallisierte Produkte später aus Benzol umkrystallisiert. Die aus Benzol krystallisierten Substanzproben sind wenig haltbar.

⁶⁾ Die Mengen sind nämlich von Kaufmann und Liepe unter der Voraussetzung berechnet, daß auf 1 $KMnO_4$ 3 Cl gebildet werden. Überschüssiges Chlor beeinträchtigt die Ausbeute!

Reines Präparat aus Chloroform: 0.1789 g Sbst.: 0.0855 g CO₂, 0.0046 g H₂O.
 — 0.2111 g Sbst.: 28.4 ccm trockn. N (19°, 730 mm). — 0.1077 g Sbst.: 0.1643 g AgCl.
 — 0.1018 g Sbst.: 0.2519 g BaSO₄.

C₆N₈Cl₆S₄. Ber. C 12.83, H 0.00, N 14.98, Cl 37.91, S 34.28.

Gef. „ 13.04, „ 0.29, „ 15.10, „ 37.74, „ 33.99.

0.2826 g Sbst. in 13.00, 14.65, 17.11 ccm Chloroform: Siedepunkts-Erhöhung 0.098, 0.081, 0.074°. E = 2.6⁷⁾. Gef. M 577, 619, 580⁸⁾. — 0.1312, 0.2510, 0.3796 g Sbst. in 20.62 g Chloroform: Siedepunkts-Erhöhung 0.042, 0.082, 0.122°. E = 3.87⁹⁾. Gef. M 586, 574, 584¹⁰⁾. — 0.0933 g Sbst. in 16.42 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.026°. E = 2.53⁹⁾. Gef. M 553¹⁰⁾. — Ber. M 561.23.

Die Verbindung ist in den üblichen indifferenten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Wir haben vergeblich eine große Zahl von Solvenzien durchprobiert, besonders solche, welche für eine Molekulargewichts-Bestimmung in Betracht kommen; schließlich sind auch wir bei dem schon von Kaufmann und Liepe hierfür benutzten Chloroform geblieben, welches wenigstens bei Siedehitze hinreichend und ohne Zersetzung löst. Ziemlich leicht, aber unter baldiger Zersetzung, lösen Pyridin, geschmolzenes Methylenöl und Naphthalin. Leicht lösen Schwefelchlorür und Perchlormethyl-mercaptan, welche aber für Molekulargewichts-Bestimmungen zu tief schmelzen und zu hoch sieden.

Chemische Eigenschaften: Schüttelt man Silberrhodanid mit einer Suspension von „Chlorrhodan“ in Benzol, Benzol-Äther oder Chloroform, so kann man in der Lösung kein freies Rhodan nachweisen; ebenso wenig, wenn man die Suspensionen kurz aufkocht und rasch abkühlt. Der Nachweis wurde durch Eisenpulver nach Verdünnen mit Äther und durch Ausschütteln mit Wasser (keine Schwefelsäure, kein Rhodanwasserstoff) versucht.

Schüttelt man eine ätherische Suspension mit Eisenpulver, so tritt — auch nach Zusatz von Wasser — keine Rotfärbung auf.

Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silber-Lösung bildet sich Schwefelsilber, beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in ammoniak-haltigem Alkohol Schwefelquecksilber; in kochendem Benzol oder Toluol gibt HgO kein HgS.

Zur Umsetzung mit Diäthylamin wurden 5.6 g ($\frac{1}{100}$ Mol) „Chlorrhodan“ mit einer Lösung von 9 g (etwas mehr als $\frac{12}{100}$ Mol) wasser-freiem Diäthylamin in 150 ccm absol. Äther zusammengebracht. Da die erste Einwirkung unter leichter Erwärmung verlief, wurde zunächst gekühlt, dann 4 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Das Chlorrhodan war verschwunden, ein voluminöser Niederschlag hatte sich ausgeschieden, die Lösung war gelblich gefärbt. Die Ausscheidung bestand aus reinem Diäthylamin-Hydrochlorid (6.48 g, statt 6.57 g). Die ätherische Lösung wurde eingengt, wobei sich noch Spuren von Salz abschieden, mit Natriumsulfat behandelt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Es blieb ein dunkelgelbes, nach Diäthyl-rhodanamin riechendes Öl zurück, und zwar 7.8 g, während die theoretisch mögliche Menge Diäthyl-rhodanamin 7.81 g beträgt.

⁷⁾ für 1000 ccm; E. Beckmann, Ph. Ch. 40, 152 [1902].

⁸⁾ Beckmannscher Apparat für Heizung mit strömendem Dampf, vergl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 4. Aufl., Fig. 265.

⁹⁾ für 1000 g; Beckmann und Liesche, Ph. Ch. 88, 23 [1914].

¹⁰⁾ Beckmannscher Apparat für direktes Heizen mit Dampfmantel aus Porzellan, vergl. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 4. Aufl., Fig. 258.

Gleichwohl wurden bei der Destillation unter 2 mm Stickstoff-Druck nur 3.8 g reines Diäthyl-rhodanamin erhalten; dieses zeigte alle von Lecher und Speer (l. c.) angegebenen Eigenschaften und Reaktionen und wurde überdies durch Analyse identifiziert. Der Destillations-Rückstand war ein leichtbewegliches, orangefarbenes Öl, das auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar war. Es enthielt Spuren von Diäthylamin-Hydrorhodanid und gab — nach deren Entfernung — mit verd. Salzsäure weder Schwefelsäure noch Rhodanwasserstoff, wie es Diäthyl-rhodanamin tut. Es war praktisch chlor-frei, Analysen ergaben kein klares Resultat.

Mit *N*-Dimethyl-anilin tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion ein: 1.9 g „Chlorrhodan“ wurden mit einer Lösung von 4.9 g (wie berechnet) *N*-Dimethyl-anilin in 80 ccm Chloroform 18 Stdn. geschüttelt; keine Umsetzung. Zur Durchführung der Reaktion in der Wärme wurden 2 g „Rhodanmonochlorid“ mit 15 g (Überschuß) *N*-Dimethyl-anilin im Ölbad vorsichtig erhitzt. Bei 70° trat Reaktion ein; es wurde dann 1 Stde. auf 80° erwärmt, wobei Lösung erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammoniak versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei zuerst unverändertes *N*-Dimethyl-anilin, dann 3.2 g (ca. 84% d. Th.) Rhodan-4-[*N*-dimethyl-anilin]⁵⁾ übergingen, Reinigung durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol, Schmp. 73—74° (unkorr.).

0.1862 g Sbst.: 0.4142 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₈H₁₀N₂S (178.17). Ber. C 60.62, H 5.66. Gef. C 60.67, H 5.77.

418. G. Rößler: Bemerkungen zur Technik der photographischen Spektrophotometrie.

[Aus d. Phys.-chem. Abteil. d. Instituts für angew. Chemie, Erlangen.]

(Eingegangen am 4. September 1926.)

Unter den spektrophotometrischen Meßmethoden, die für das Wellenlängen-Gebiet von 200—1000 m μ geeignet sind, ist die photographische Spektrophotometrie für die Zwecke des Chemikers die bequemste.

Gegen die Grundlagen dieser Methoden sind, insbesondere soweit sie den rotierenden Sektor zur Lichtschwächung benutzen, auf Grund theoretischer Überlegungen Einwände erhoben worden¹⁾. Da die Methode in letzter Zeit besonders von G. Scheibe und Mitarbeitern²⁾ benutzt wurde, war, bei der noch keineswegs geklärten theoretischen Grundlage der Methode, eine experimentelle Prüfung der Berechtigung dieser Einwände und der Genauigkeit der Methode erwünscht. Ley³⁾ hat bereits die Methoden nach Henri und nach Winther einer Prüfung unterworfen; wir haben den rotierenden Sektor noch besonders in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Unsere Anordnung benutzt nur eine Lichtquelle im Gegensatz zur Schäferschen, die von der Gleichheit der beiden Lichtquellen in ihrer Genauig-

¹⁾ siehe z. B. H. M. Kellner, Ztschr. wiss. Photogr. **24**, Heft 2/3; Scientif. Papers Bureau of Standards, Nr. 440.

²⁾ B. **57**, 1330 [1924], **58**, 586 [1925], **59**, 1321 [1926].

³⁾ Ztschr. wiss. Photogr. **23**, 41 [1924].