

5. H. P. Kaufmann:**Bemerkung zur Mitteilung von H. Lecher und G. Joseph:
„Über das Chlorrhodan von Kaufmann und Liepe“¹⁾.**

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Vor zwei Jahren erhielt ich mit J. Liepe²⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf Lösungen des Rhodans bis dahin unbekannte Rhodanchloride, ein Rhodantrichlorid und ein Rhodanmonochlorid. Die Versuche der in der Überschrift genannten Autoren erbringen in Bezug auf die Gewinnung und die Eigenschaften des letztgenannten Stoffes eine nahezu restlose Bestätigung. Auch ihre Analysen beweisen in exakter Weise die empirische Zusammensetzung SCNCl , so daß man wohl berechtigt ist, von einem „Rhodanmonochlorid“ zu sprechen, solange nicht eine andere Struktur einwandfrei bewiesen ist. Die „gewissen Anhaltspunkte“, die Lecher und Joseph bei Umsetzung dieser Verbindung mit Aminen erhielten — es entstanden Rhodan-Substitutionsprodukte und salzsaure Amine —, sprechen eher für als gegen ein echtes Rhodanchlorid. Die naheliegenden Versuche, mit Hilfe der neuen Stoffe Rhodanierungen vorzunehmen, hatten I. Liepe und ich gleichfalls in Angriff genommen.

Natürlich mußten wir uns denken, daß eine monomolekulare Verbindung SCNCl von niedrigem Schmelzpunkt, leicht flüchtig und von scharfem Geruch sein müßte, wie auch für die Umsetzung mit Wasser, Silberrhodanid usw. Anhaltspunkte gegeben waren. Wir haben aber auf Grund der in der Einleitung unserer Veröffentlichung auseinandergesetzten Stellung des Rhodans in der Reihe der Halogene, aus der man leicht auf die Ähnlichkeit mit JBr und JCl schließen konnte, darauf verzichtet, eine längere Prognose über die Eigenschaften der erwarteten Rhodanchloride zu stellen, wie es Lecher und Joseph tun, sondern im Anschluß an den experimentellen Befund gesagt: „Die Analysenwerte sprechen für die Formel SCNCl . Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei ungefähr 150° Gelbfärbung ein, und es hinterbleibt schließlich ein braunes Produkt, ohne daß ein Schmelzen zu beobachten ist. Diese Eigenschaft und die Tatsache, daß der neue Stoff einen ausgesprochenen Geruch nicht besitzt, ließen uns vermuten, daß wir eine polymere Verbindung, vielleicht cyclisch gruppiert oder trimolekular nach Art des Cyanurchlorids, $(\text{SCN})_3\text{Cl}_3$, „Rhodanurchlorid“, in Händen hatten“. Eine monomolekulare Verbindung lag aber trotzdem nicht ganz außer dem Bereich des Möglichen, zum mindesten in siedendem Chloroform. Einmal war an Depolymerisation zu denken. Die auch von uns beobachtete Erscheinung, daß bei längerem Kochen in Benzol Verbindungen entstehen, die niedrigere Schmelzpunkte zeigen (nach Lecher und Joseph „irgendwo zwischen 60° und 85° “), wies auf eine Lockerung des molekularen Gefüges hin, wie auch bei den erwähnten Versuchen der Einführung des Rhodan-Restes in organische Verbindungen mit Hilfe des Rhodanchlorids primär Depolymerisation eintreten konnte, desgleichen bei der von uns beschriebenen Ausscheidung von Jod aus Jodiden. Auch die größere Beständigkeit mußte nicht unbedingt gegen das Molekül SCNCl sprechen, schreiben doch Lecher und Graf³⁾ „. . . .“, da Lecher bei

1) B. 59, 2603 [1926].

2) B. 57, 923 [1924].

3) B. 59, 2601 [1926].

früheren Gelegenheiten die Erfahrung gemacht hatte, daß Rhodanverbindungen mitunter beständiger sind als nach dieser elektrochemischen Stellung des Rhodans unter den Halogenen zu erwarten wäre“.

Ich glaubte daher, auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmung⁴⁾ in Chloroform schließen zu können, daß „mindestens in diesem Lösungsmittel“ monomolekulares Rhodanchlorid vorliegt. Lecher und Joseph haben andere Werte erhalten, das einzig wesentlich Neue, das ihre Veröffentlichung bringt. Auch mir schien seinerzeit die weitere Untersuchung angebracht, im besonderen sollte das chemische Verhalten untersucht und daraus für die Molekulargröße ein Rückschluß gezogen werden. Ich schrieb „Darüber⁵⁾, wie auch über das chemische Verhalten der Rhodanchloride, sollen weitere Versuche angestellt werden“. Wir versuchten in Fortsetzung der publizierten Arbeit zur Vermeidung eines Überschusses an Chlor mit titrierten Lösungen der Ausgangsmaterialien zu arbeiten, chlorierten in sehr leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur, und im vergangenen Jahre unternahm in meinem Laboratorium Hr. Oehring Versuche, das Rhodanchlorid auf anderem Wege, u. a. durch Einwirkung von Rhodan auf gelöste Chloride [z. B. HgCl_2 in Äther, analog der Bildung von Chlorjod, $\text{HgCl}_2 + 2(\text{SCN})_2 = \text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2(\text{SCN})\text{Cl}$] und durch Austausch des Jods in JCl gegen Rhodan zu gewinnen. Dringendere Arbeiten veranlaßten mich aber, diese Versuche einige Zeit zu unterbrechen, wozu ich die Möglichkeit zu haben glaubte, da die weitere Verfolgung in Aussicht gestellt worden war. Die Veröffentlichung von Lecher und Joseph ist einer neuen Mitteilung von unserer Seite zuvorgekommen. Die Frage, ob in dem Rhodanmonochlorid, das ich beschrieb, eine monomolekulare Verbindung vorliegt oder nicht, erscheint mir aber nicht wichtig genug, meine Dispositionen zu ändern oder nicht abgeschlossene Versuche zu publizieren. Ich behalte mir vor — ohne damit Hrn. Lecher daran hindern zu wollen, auch weiterhin die von mir gefundenen Stoffe zum Gegenstand seiner Untersuchungen zu machen —, zu gegebener Zeit über die Rhodanchloride weitere Mitteilungen zu bringen.

4) Diese ist von meiner Mitarbeiterin, Frä. Dr. J. Liepe, in der Physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen Chemischen Instituts ausgeführt worden, da ich nach meiner Übersiedlung an das Pharmazent. Institut nicht über die nötige Apparatur verfügte.

5) Nämlich über die Hydrolyse der Chloride.