

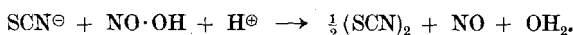
184. Fritz Seel und Dieter Wesemann: Eine neue Darstellungsweise für Dirhodan*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg]

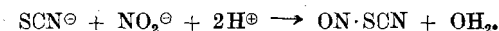
(Eingegangen am 26. Mai 1953)

Es wird eine neue Darstellungsmethode für reinstes, festes Dirhodan beschrieben. Diese beruht darauf, daß sich durch Umsetzen einer Lösung von Kaliumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxyd mit Nitrosylchlorid Nitrosylrhodanid gewinnen läßt, welches sich bei vorsichtigem Arbeiten i. Vak. unter Abgabe von Stickoxyd in Dirhodan umwandelt.

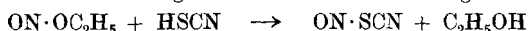
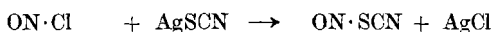
E. Söderbäck versuchte bereits im Jahre 1907, das Rhodan-Ion mittels Salpetriger Säure zu Dirhodan zu oxydieren:



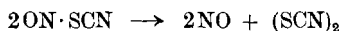
Er wurde hierbei von dem Gedanken geleitet, daß sich das Rhodan-Ion durch ein Oxydationsmittel entladen lassen müßte, welches das Jod-Ion zu Jod oxydiert¹⁾. Beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung von Kaliumrhodanid und Kaliumnitrit entstand jedoch nicht Dirhodan, sondern das intensiv rote Nitrosylrhodanid, welches schon im Jahre 1852 von J. Besnou²⁾ und später ebenfalls von E. W. Davy³⁾ beobachtet worden war:



Söderbäck konnte das Nitrosylrhodanid auch durch Umsetzung von Nitrosylehlorid mit Silberrhodanid in organischen Lösungsmitteln erhalten und etwas später gewannen H. Lecher und F. Graf⁴⁾ die Verbindung aus Äthylnitrit und Rhodanwasserstoff:



Alle genannten Autoren berichten, daß sich Nitrosylrhodanid leicht unter Abgabe von Stickoxyd „zersetzt“ und tatsächlich konnte Nitrosylrhodanid stets nur in Lösung, niemals aber als reiner Stoff erhalten werden. Weder Söderbäck noch Lecher und Graf berichten von erfolgreichen Versuchen, durch welche es gelang, Nitrosylrhodanid in Dirhodan überzuführen, obwohl der Gedanke an eine derartige Umsetzung im Hinblick auf die beobachtete Stickoxyd-Abspaltung des Nitrosylrhodanids nahelag:



Offensichtlich führten solche Versuche nicht zu dem gewünschten Erfolg. In Wirklichkeit ist es nun aber bei vorsichtigem Arbeiten nicht schwierig, Nitrosylrhodanid in Dirhodan überzuführen. Auf dieser Möglichkeit beruht das nachfolgend beschriebene Verfahren, mit welchem es gelang, Dirhodan in bisher nie erreichter Reinheit darzustellen.

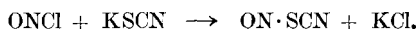
*) Herrn Prof. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ Zit. nach E. Söderbäck, Liebigs Ann. Chem. **419**, 298 [1919].

²⁾ J. chim. phys. **1852**, 439. ³⁾ Philos. Mag. [4] **30**, 228 [1865].

⁴⁾ H. Lecher u. F. Graf, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2601 [1926].

Da Dirhodan durch Wasser hydrolysiert wird⁵⁾, muß die Darstellung des Nitrosylrhodanids in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel erfolgen. Als besonders vorteilhaft erwies sich die Herstellung einer Lösung von Nitrosylrhodanid in flüssigem Schwefeldioxyd, welche man erhält, wenn man Nitrosylchlorid mit einer Lösung von Kaliumrhodanid in dem genannten Lösungsmittel umsetzt:



Bei dieser quantitativ verlaufenden Umsetzung fällt Kaliumchlorid als Niederschlag aus. Nach vorsichtigem Eindunsten der entstandenen intensiv roten Lösung i. Vak. und bei niedrigen Temperaturen erhält man vorübergehend das feste Nitrosylrhodanid, welches rasch unter Abspaltung von Stickoxyd in vollkommen farbloses Dirhodan übergeht. Durch abermaliges Aufkondensieren von flüssigem Schwefeldioxyd – in welchem Dirhodan gut löslich ist – und nachfolgendes Filtrieren kann das in Schwefeldioxyd unlösliche Kaliumchlorid abgetrennt werden.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zeigt alle chemischen Eigenschaften des von Söderbäck beschriebenen Dirhodans. So wird z. B. aus einer wäßrigen Lösung von Kaliumjodid Jod in Freiheit gesetzt, mit Eisenpulver bildet sich Eisen(III)-rhodanid, Kupfer(I)-rhodanid wird durch Bildung von Kupfer(II)-rhodanid geschwärzt. Die „Zersetzung“ der Substanz führt zu einem orangeroten festen Stoff, welcher identisch mit dem bereits von Söderbäck beschriebenen Zersetzungsprodukt des Dirhodans⁶⁾ ist. Im Gegensatz zu dem von Söderbäck beschriebenen Produkt war unsere Substanz jedoch etwas beständiger. Die bekannte „Rhodanfulmination“ trat nicht so leicht ein; der Schmelzpunkt unseres Stoffes lag bedeutend höher, nämlich zwischen +15 und 16° (i. Vak.), während Söderbäck für Dirhodan den Schmelzpunkt –2° bis –3° angibt. Wir führen dies darauf zurück, daß unser Dirhodan wesentlich reiner ist als die von Söderbäck (und nach ihm von anderen)⁷⁾ in schwer zu reinigenden organischen Lösungsmitteln dargestellten Produkte. Einmaliges Auflösen unserer Substanz in einem nach den üblichen Vorschriften gereinigten organischen Lösungsmittel (wie z. B. Äther) führte zu einem leicht „fulminierenden“, niedriger schmelzenden Produkt. Die Analyse des festen Zersetzungsproduktes ergab den für die Formel SCN berechneten Schwefel-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt. Da bei der Zersetzung keine gasförmigen Stoffe entstehen, gilt dieses Analyseergebnis natürlich auch für das Primärprodukt, welches infolge seiner Unbeständigkeit nicht unmittelbar analysiert werden konnte.

Durch besondere Versuche konnte festgestellt werden, daß die Umsetzung $\text{KSCN} \rightarrow \text{NOSCN} \rightarrow (\text{SCN})_2$ quantitativ verläuft: Es wird genau soviel Kaliumchlorid und Stickoxyd gebildet, wie im Hinblick auf die eingesetzte Kaliumrhodanid-Menge zu erwarten

⁵⁾ E. Söderbäck, Fußn. 1), S. 293; N. Bjerrum u. A. Kirschner, Danske Vid. Selsk. Skr. [8] 5, 60 [1918] (C. 1920 I, 415).

⁶⁾ E. Söderbäck, Fußn. 1), S. 231.

⁷⁾ Zumeist wurden nur Lösungen des Dirhodans hergestellt und untersucht. Eine Angabe über den Schmelzpunkt des Dirhodans findet man überhaupt nur in der ersten Arbeit von Söderbäck¹⁾.

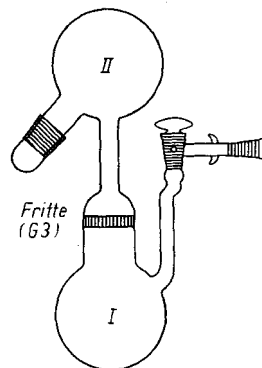
ist⁸⁾. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitrosylrhodanids ist proportional dem Quadrat der Lösungskonzentration; d. h. seine Umwandlung in Dirhodan verläuft bimolekular⁹⁾.

Das beschriebene Verfahren zur Darstellung von Dirhodan läßt sich in verschiedenen Richtungen ausbauen. So können die Kaliumsalze von Rhodanato-Komplexsäuren durch Umsetzung mit Nitrosylrhodanid in flüssigem Schwefeldioxyd in die Nitrosyl-Derivate und diese weiterhin in zweikernige Komplexe mit Dirhodan als Brückenglied übergeführt werden⁸⁾. Setzt man 3 Moll. Kaliumrhodanid mit 2 Moll. Nitrosylrhodanid um, so erhält man nach vollzogener Stickoxyd-Abspaltung das interessante, gelbe Kaliumtrirhodanid, $K(SCN)_3$, welches dem Kaliumtrijodid, KJ_3 , entspricht^{8, 9)}.

Beschreibung der Versuche

Als Ausgangsstoffe benötigt man chlor- und stickoxydfreies Nitrosylchlorid¹⁰⁾, welches in Mengen von etwa 2 bis 4 g in Ampullen mit Abbrechspitzen eingeschmolzen ist, sowie wasserfreies Kaliumrhodanid, dessen Menge so bemessen werden muß, daß sie nicht ganz der eingesetzten Nitrosylchloridmenge äquivalent ist (1,00 g NOCl entspricht 1,484 g $KSCN$). Auf 1 g umgesetztes Nitrosylchlorid sollen etwa 25 cem flüssiges, über Diphosphorpentoxyd getrocknetes Schwefeldioxyd als Lösungsmittel angewandt werden. Schließlich muß eine Hochvak.-Apparatur zur Verfügung stehen, an welche die nebenstehend abgebildete „Zweikugel-Apparatur“ und ein Stockscher Vakuumrohröffner angeschlossen werden können, der zum Öffnen der Nitrosylchloridampulle dient.

In die untere Kugel I des Umsetzungsgefäßes wird zunächst das Kaliumrhodanid eingebracht und hierauf soviel Schwefeldioxyd aufkondensiert, daß das Salz etwa 1½ cm hoch von der Flüssigkeit bedeckt ist. Dann friert man die Suspension mit flüssiger Luft aus und kondensiert das Nitrosylchlorid und schließlich das restliche Schwefeldioxyd ein. Sofort nach dem Auftauen beginnt die Umsetzung, welche durch gelegentliches Umschütteln befördert werden muß. Da das Kaliumrhodanid in der vorgeschriebenen Menge Schwefeldioxyd nur z. Tl. löslich ist, spielt sich vorwiegend die Umwandlung von festem Kaliumrhodanid in festes Kaliumchlorid ab, welche natürlich mehr Zeit benötigt als die Umsetzung des gelösten Rhodanids. Während der Umsetzung soll die Temperatur der Flüssigkeit etwa -30° sein. Nach 1 Stde. kühlt man die erhaltene, tief rote Suspension auf -50° ab, wobei darauf zu achten ist, daß die Apparatur bis über die Fritte in das Kältebad eintaucht. Hierauf kann man mit dem Eindampfen beginnen, indem man das Kondensationsgefäß, welches ursprünglich das Lösungsmittel enthielt, mit flüssiger Luft kühlt. Gleichzeitig mit dem Abdampfen des Schwefeldioxyds zersetzt sich das gebildete Nitrosylrhodanid unter Abgabe von Stickoxyd, welches ebenfalls von flüssiger Luft aus-



Abbild. Zweikugel-Apparatur zur Umwandlung von Nitrosylrhodanid in Dirhodan

⁸⁾ Hierüber wird in einer Arbeit über das Nitrosylrhodanid später an anderer Stelle berichtet.

⁹⁾ Vergl. a. H. Kersten u. R. Hoffmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 491 [1924].

¹⁰⁾ Das benötigte Nitrosylchlorid wird am besten nach der von A. F. Scott u. C. R. Johnson (J. physic. Chem. **33**, 1975 [1929]) gegebenen Vorschrift aus Nitrosylschwefelsäure und Chlorwasserstoff dargestellt.

gefroren wird. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels abgedampft ist, kann man beobachten, daß sich an der Gefäßwandung mehr und mehr farbloses Dirhodan bildet, während im Innenraum die Zersetzung des Nitrosylrhodanids langsamer verläuft. Sobald die rote Farbe des Rhodanids fast vollkommen verschwunden ist, kondensiert man abermals die ursprünglich angewandte Lösungsmittelmenge ein und filtriert dann in die bisher leere Kugel II. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels bei -30° erhält man völlig farbloses Dirhodan in praktisch 100-proz. Ausbeute. (1 g KSCN enthält 0.598 g SCN.) Beim zweiten Eindampfen werden unter Umständen noch vorhandene geringe Mengen von Nitrosylrhodanid vollständig zersetzt. Das ausgefällte Kaliumchlorid bleibt auf der Fritte zurück. Infolge Benetzung an den Wandungen der ersten Kugel verbliebenes Dirhodan wandelt sich bald in orangefarbiges Polyrhodan um.

Da das Eindampfen der Nitrosylrhodanid-Lösung erhebliche Zeit erfordert (etwa 10 Stdn.), ist es zweckmäßig, mit dem Versuch am Anfang eines Arbeitstages zu beginnen. Es empfiehlt sich nicht, bereits die Lösung des Nitrosylrhodanids zu filtrieren, da sich dieses an den warmen Gefäßwandungen viel rascher in Polyrhodan umwandelt als das Dirhodan. Bei raschem, unvorsichtigem Eindampfen von Nitrosylrhodanid-Lösungen entsteht ebenfalls sofort Polyrhodan. Vor der Filtration kann der Versuch jederzeit beliebig lange unterbrochen werden, sofern das Umsetzungsgefäß in ein Kältebad genügender Kapazität eingetaucht wird. Erwähnenswert ist schließlich noch, daß sich bei der Zersetzung des Nitrosylrhodanids ein kleiner Anteil des Dirhodans verflüchtigt. Destillieren bzw. gut sublimieren läßt sich Dirhodan i. Hochvak. jedoch nicht.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde das gebildete Dirhodan durch Umschwenken der konz. Lösung an den Wandungen der Kugel II in dünner Schicht verteilt. Durch Eintauchen in Wasserbäder bekannter Temperatur konnte festgestellt werden, daß die Substanz zwischen 15 und 16° schmilzt. Der genaue Schmelzpunkt ließ sich nicht beobachten, da sich die Substanz in der Nähe desselben bereits langsam zersetzt.

Analyse des Zersetzungsproduktes „Polyrhodan“:

(SCN)_x (58.08)_x Ber. C 20.68 N 24.12 S 55.20 Gef. C 21.02 N 24.16 S 54.93

185. Hans Brockmann und Gerhard Grothe: Über Actinomycetenfarbstoffe, II. Mitteil.: Limocrocin, ein gelber Actinomycetenfarbstoff*)**)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 27. Mai 1953)

Aus der Kulturlösung von *Streptomyces limosus* wurde ein gelber, kristallisierter, stickstoffhaltiger Farbstoff, das Limocrocin, isoliert. Seine katalytische Hydrierung lieferte eine farblose, kristallisierte Verbindung $C_{26}H_{40}O_6N_2$.

Unter den mehr als zweitausend Actinomyceten-Stämmen, die bisher in unserem Institut aus Bodenproben verschiedener Länder isoliert wurden¹⁾, sind manche, die das Kulturmedium gelb färben. Einige davon sind Actinomycin-Bildner²⁾, bei den anderen ist über die chemische Natur der gelben Farbstoffe nichts bekannt. Ein Stamm dieser zweiten Gruppe, den W. Lindenbein in unserem Institut aus Teichschlamm abgetrennt und als neue Species

*) Herrn Prof. Dr. E. Weitz zum 70. Geburtstag gewidmet.

***) I. Mitteil. H. Brockmann, H. Pini u. O. v. Plotho, Chem. Ber. **83**, 161 [1950].

¹⁾ Die Isolierung der Stämme wurde von W. Lindenbein u. I. Olfermann durchgeführt.

²⁾ H. Brockmann u. N. Pfennig, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 77 [1953].