

Dihydro-bovokryptosid: 40 mg Bovokryptosid wurden mit 10 mg NaBH₄ in 4 ccm 80-proz. Dioxan 90 Min. reduziert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt an Al₂O₃ chromatographiert. Aus den mit Chloroform und 5–10 % Methanol eluierten Fraktionen wurden 12 mg Kristalle (aus Methanol/Aceton/Äther) vom Schmp. 309–312° gewonnen.

C₃₁H₄₄O₁₁ (592.6) Ber. C 62.82 H 7.50

C₃₁H₄₆O₁₁ (594.7) Ber. C 62.61 H 7.80 Gef. C 62.42 H 7.48

R_F-Wert in Pentanol/Wasser 0.50. SbCl₃-Färbung: im Tageslicht fast farblos, im UV schwach gelblich.

Glykosid-Spaltung: Die Spaltung von Bovorubosid, Bovokryptosid und Bovosid B wurde in der früher beschriebenen Weise²⁾ nach KILIANI vorgenommen. Die papierchromatographische Untersuchung der erhaltenen Zuckerfraktionen ergab in Butanol/Pyridin/Wasser (3:1:3), (*R_F*-Wert 0.58), Essigester/Pyridin/Wasser (2:1:2) (0.72), Butanol/Äthanol/Wasser (5:1:4) (0.67) und n-Butanol/Wasser (0.47) den *R_F*-Wert der Thevetose (Anfärbung mit Anilin-hydrogenphthalat).

FRANZ FEHÉR und HELMUT WEBER¹⁾

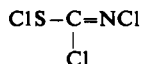
Beiträge zur Chemie des Schwefels, 52²⁾

Zur Kenntnis des Rhodantrichlorids und einiger seiner Derivate

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

(Eingegangen am 1. August 1958)

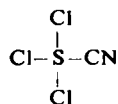
Rhodantrichlorid hat nach ramanspektroskopischen und präparativen Untersuchungen die Konstitution



und stellt wahrscheinlich ein Gemisch von *syn*- und *anti*-Isomeren dar. Durch Umsetzung der Verbindung mit Hg(SCN)₂ bzw. PbS wurden Derivate der Form NCS-S-CCl=NCl bzw. ClN=CIC-S₃-CCl=NCl erhalten und untersucht. Ferner wurden Vorversuche mit Schwermetallmercaptiden durchgeführt, die wahrscheinlich zu Produkten des Typs R-S-S-CCl=NCl führten.

Die als Rhodantrichlorid bekannte Verbindung der Zusammensetzung SCNCl₃ wurde erstmalig von H. P. KAUFMANN und H. LIEPE³⁾ durch Chlorieren von Dirhodan dargestellt⁴⁾ und von den Autoren als ein Analogon des Jodtrichlorids der nebenstehenden Form angesehen.

Wie bereits kurz mitgeteilt⁵⁾, erschien diese Konstitution auf Grund des von uns aufgenommenen Raman-Spektrums der Substanz unwahr-



¹⁾ HELMUT WEBER, Dissertat. Univ. Köln 1957.

²⁾ 51. Mittell.: F. FEHÉR, J. SCHOTTEN und B. THOMAS, Z. Naturforsch. 13b, 624 [1958].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 923 [1924].

⁴⁾ Die Chlorierung führt über eine isolierbare Zwischenstufe, das Rhodanmonochlorid ClSCN (A. B. ANGUS, R. G. R. BACON und R. G. GUY, Chem. and Ind. 1955, 564; A. B. ANGUS, R. G. R. BACON und R. S. IRWIN, J. chem. Soc. [London] 1958, 774), dessen Konstitution durch seine Reaktion mit Olefinen bewiesen wurde.

⁵⁾ F. FEHÉR und HE. WEBER, Z. Naturforsch. 11b, 426 [1956].

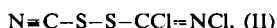
scheinlich. Das Spektrum legte vielmehr eine Formulierung als *1.2.3-Trichlor-rhodan*, $\text{ClS}-\text{CCl}=\text{NCl}$, (I) nahe.

Unsere im folgenden beschriebenen präparativen und ramanspektroskopischen Untersuchungen haben diese Auffassung bestätigt.

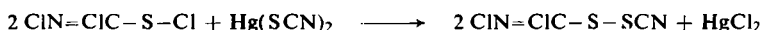
REAKTIONEN DES RHODANTRICHLORIDS

1. Rhodantrichlorid oxydiert wäßrige KJ-Lösung. Pro Mol wird 1 Äquiv. Jod ausgeschieden⁶⁾. Legt man die von uns angenommene Konstitution zugrunde, so läßt sich dieses Ergebnis durch Reaktion lediglich des an Schwefel gebundenen Chloratoms erklären⁷⁾, während die ältere Formulierung den Verbrauch von 3 Äquiv. Jodion erwarten ließe.

2. Analog den Chlorsulfanen⁸⁾ setzt sich Rhodantrichlorid mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ um. Das gebildete kristalline Produkt ist nach seiner übersichtlichen Darstellungsweise, nach Analyse und Raman-Spektrum als *Cyan-dichlorcyan-disulfan*,

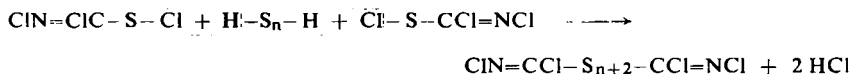


zu formulieren. Die Umsetzung läßt sich darstellen durch das Schema:



Die Verbindung II scheidet aus wäßriger KJ-Lösung rasch 1 Äquiv. Jod pro Mol aus. Offenbar reagiert dabei nur die Pseudohalogengruppe, während die Dichlorcyangruppe nicht umgesetzt wird (1 Mol Dirhodan setzt 2 Äquiv. Jod in Freiheit).

3. Da sich Chlorsulfane S_nCl_2 mit H_2S bzw. Sulfanen H_2S_n unter HCl -Abspaltung und Kettenverlängerung umsetzen⁸⁾, lag es nahe zu versuchen, durch Reaktion von Rhodantrichlorid (I) mit Sulfanen eine Reihe von Sulfanderivaten nach



darzustellen. Die durchgeführten Versuche ergaben jedoch auch bei sehr milden Bedingungen nur Zersetzungsprodukte der Sulfane und des Rhodantrichlorids; die nach der Gleichung erwarteten Derivate konnten nicht isoliert werden.

Dagegen konnte durch Umsetzung von Rhodantrichlorid (I) mit PbS bzw. HgS (NiS , CuS und CoS reagieren nicht) in indifferenten Lösungsmitteln (CS_2 , CCl_4) eine kristalline Verbindung isoliert werden, deren Daten dem erwarteten *Bis-dichlorcyantrisulfan*, $\text{ClN}=\text{ClC}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{CCl}=\text{NCl}$, (III) entsprechen.

Mit Jodion reagiert die Verbindung erwartungsgemäß nicht, da sie keine Halogen- bzw. Pseudohalogengruppen enthält (vgl. aber Versuchsteil!).

Vorläufige Versuche zeigten, daß sich auch höhere Schwefelhomologe der Verbindung III bei Verwendung von Bleipolysulfiden an Stelle des Bleisulfids gewinnen lassen.

⁶⁾ Bei langsamer Titration wird weiteres Jod ausgeschieden.

⁷⁾ Der Austausch von Cl gegen J verläuft bei CCl und NCl-Bindungen im allgemeinen langsamer als bei SCl-Bindungen.

⁸⁾ Vgl. z. B. F. FEHÉR, K. NAUSED und H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 303 [1957].

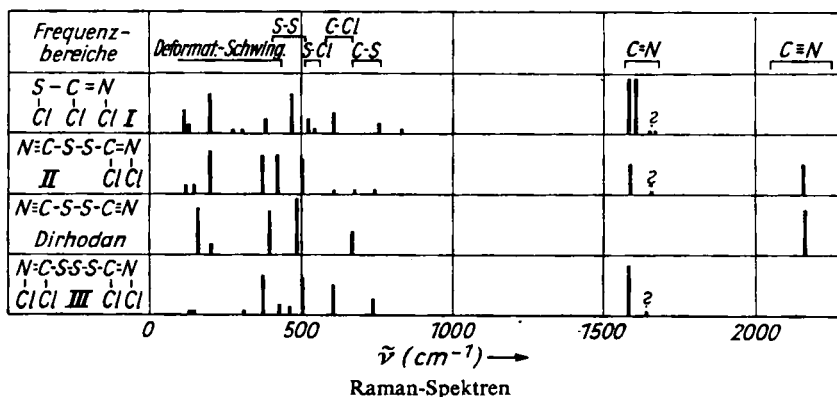
4. Rhodantrichlorid setzt sich auch mit Quecksilber- bzw. Bleialkyl- oder -arylmercaptiden unter Bildung farbloser, kristalliner Stoffe um. Die Reaktion verläuft vermutlich nach:



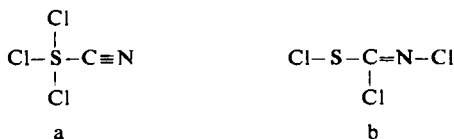
Diese Untersuchungen werden zur Zeit fortgeführt.

RAMAN-SPEKTREN UND KONSTITUTION

Die von uns aufgenommenen Spektren der Verbindungen sind im Versuchsteil angegeben. In der Abbild. sind die Spektren schematisch dargestellt. Zum Zwecke



des Vergleichs ist auch das Spektrum des Dirhodans $(\text{SCN})_2$ ⁹⁾ aufgeführt. Im Raman-Spektrum des Rhodantrichlorids fehlt die charakteristische $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz bei etwa 2160 cm^{-1} . Dagegen treten zwei intensive Linien bei 1587 und 1604 cm^{-1} auf, die sich einer $\text{C}=\text{N}$ -Bindung zuordnen lassen. Ferner finden sich Frequenzen in dem für $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen charakteristischen Gebiet. Dieses Ergebnis ist unvereinbar mit der früher angenommenen Konstitution a und führt zusammen mit den beschriebenen chemischen Tatsachen zwangsläufig zur Annahme der Struktur b.



Im Spektrum des Cyan-dichlorcyan-disulfans (II) tritt erwartungsgemäß neben der $\text{C}=\text{N}$ -Frequenz bei 1584 cm^{-1} eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Frequenz bei 2158 cm^{-1} auf. Im Gebiet der $\text{S}-\text{S}$ -Valenzschwingungsfrequenz um $450-500 \text{ cm}^{-1}$ findet man zusätzliche Linien. Das Raman-Spektrum des Bis-dichlorcyan-trisulfans (III) enthält ebenfalls die markante $\text{C}=\text{N}$ -Frequenz bei 1581 cm^{-1} und Linien im Bereich der $\text{S}-\text{S}$ -Valenzschwingungsfrequenzen.

⁹⁾ F. FEHÉR und HE. WEBER, Chem. Ber. 91, 642 [1958].

Bemerkenswert im Spektrum des Rhodantrichlorids ist das Auftreten zweier C=N-Frequenzen. Es ist naheliegend, diese Tatsache auf das Vorliegen von *syn-* und *anti-*Isomeren



zurückzuführen. In den Spektren der Derivate tritt die höhere der beiden Frequenzen nicht auf; dies beruht möglicherweise darauf, daß sich bei den Reaktionen des Rhodantrichlorids die unstabilere Form in das energetisch begünstigtere Isomere umlagert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung der Verbindungen

1. *Rhodantrichlorid (I)* wurde nach H. P. KAUFMANN und H. LIEPE³⁾ bzw. A. BARONI¹⁰⁾ durch Chlorierung von Dirhodan in konz. Äthylbromid-Lösung bei -16° dargestellt und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels mehrfach i. Vak. destilliert (18 Torr/51°). Ausb. ca. 65 % d. Th.

2. *Cyan-dichlorcyan-disulfan (II)*: In einem 200-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter und CaCl₂-Rohr werden 16 g Hg(SCN)₂ in einem Gemisch aus 70 ccm Schwefelkohlenstoff und 20 ccm Äthylbromid aufgeschlämmt. Unter Kühlung und heftigem Schütteln gibt man dann 13 g *Rhodantrichlorid (I)* zu. Dieses setzt sich sofort um, erkennbar am Verschwinden der gelben Farbe. Nach Beendigung der Reaktion wird die Mischung durch eine Fritte oder ein Papierfilter filtriert und i. Vak. eingedampft. Die ausgeschiedene weiße Kristallmasse wird i. Hochvak. von den letzten Resten Lösungsmitteln befreit. Ausb. nahezu quantitativ. Das so erhaltene Rohprodukt kann durch Sublimation i. Hochvak. aus einem Wasserbad von 30–40° gereinigt werden. Dazu verwendet man am besten einen Sublimator, dessen Kühlfinger oben offen und zur Hälfte mit einer Trockeneis-Kältemischung gefüllt ist. Die Substanz sublimiert dann langsam zu einer völlig weißen kompakten Kristallkruste von mehreren Millimetern Dicke an den Kühlfinger.

Die Verbindung ist bei tiefer Temperatur rein weiß, bei Zimmertemperatur schwach gelbstichig, kristallin. Schmp. 29–31°. Gut löslich in fast allen indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Schwefelkohlenstoff, Äthylbromid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Unlös. in Wasser (in der Hitze schnelle Zersetzung). Bei Erhitzen über den Schmelzpunkt „fulminiert“ die Verbindung in charakteristischer Weise ähnlich den Cyansulfanen S_n(CN)₂. Auch bei Aufbewahrung bei Zimmertemperatur tritt diese Polymerisation ein. Hierbei entwickeln sich stechend riechende Gase.

Analyse: Nach Oxydation der Verbindung mit Na₂O₂ in einer Wurzschmitt-Bombe wurde Schwefel als BaSO₄ und Chlor als AgCl gravimetrisch bestimmt.

C₂Cl₂N₂S₂ (187.1) Ber. Cl 37.9 S 34.3 Gef. Cl 37.0 S 34.5

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 178

3. *Bis-dichlorcyan-trisulfan (III)*: Zur Darstellung muß frisch gefälltes Blei- oder Quecksilbersulfid verwendet werden. Man erhält diese Substanzen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in siedende gesättigte wäßrige Lösungen von Blei- oder Quecksilberchlorid, Absaugen des Niederschlages, Waschen und 12stdg. Trocknen bei 60–70°.

¹⁰⁾ Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 23, 871 [1936]; C. 1937 I, 1425.

20 g *Bleisulfid* werden mit 10 g *I* in 60 ccm Schwefelkohlenstoff in der gleichen Weise umgesetzt, wie es bei *II* beschrieben ist. (In Benzol oder Äther ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein; in Dioxan rasche Zersetzung.) Auch hier erhält man nach Eindampfen der Reaktionslösung i. Hochvak. ein recht sauberes Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute.

III ist eine farblose, kristalline Substanz. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Äther und Benzol. Aus den Lösungen in Schwefelkohlenstoff scheidet sich die Verbindung beim langsamen Eindunsten in Form von großen, rechteckigen, farblosen und glasklaren Tafeln aus. Unlöslich in Wasser (nur sehr langsame Zersetzung in der Wärme im Gegensatz zu *I* und *II*). Selbst i. Hochvak. läßt die Substanz sich weder sublimieren noch destillieren. Beim stärkeren Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur zersetzt sie sich unter Bildung eines gelben Öles und stechend riechender Gase. Sie polymerisiert („fulminiert“) nicht wie *II*. Im Kühlschrank (-15°) ist sie lange Zeit unzersetzt haltbar. Während die reine Verbindung nicht mit Jodion reagiert, setzt das aus der Verbindung durch thermische Zersetzung entstandene ölige Produkt aus Jodid Jod in Freiheit. Man kann über die Jod-Stärke-Reaktion prüfen, ob die Verbindung mit Rhodantrichlorid oder Zersetzungsprodukten verunreinigt ist.

Analyse (Durchführung wie bei *II*):

$C_2Cl_4N_2S_3$ (290.1) Ber. Cl 48.9 S 33.2 Gef. Cl 48.3 S 34.1

Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol) 301, 291

Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Gerät der Firma Hilger & Watts, London, unter Anregung mit der grünen Hg-Linie (5461 Å) aufgenommen.

Die Frequenzen sind in cm^{-1} angegeben. Die in Klammern beigefügten Intensitäten sind geschätzt.

<i>Rhodantrichlorid (I)</i>	114 (4), 126 (2), 200 (7), 277 (1), 308 (1), 385 (3), 471 (7), 522 (3), 544 (1), 609 (4), 759 (2), 834 (1), 1581 (12), 1602 (12), 1652 (1?), 1669 (1?).
<i>Cyan-dichlorcyan-disulfan (II)</i> (gesätt. Lösung in C_2H_5Br)	120 (2), 149 (2), 201 (6), 376 (7), 426 (7), 501 (6), 611 (1), 678 (0.5?), 744 (0.5d), 1584 (5), 1655 (1?), 2158 (5).
<i>Bis-dichlorcyan-trisulfan (III)</i> (gesätt. Lösung in CS_2)	132 (1), 141 (1), 313 (1), 376 (7), 427 (2), 462 (2), 502 (6), 605 (5), 737 (3), 1581 (10), 1641 (1?).