

174. Über elektrochemische Rhodanierung aromatischer Amine und Phenole

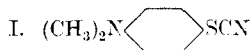
von Fr. Fichter und Paul Schönmann.

(I. X. 36.)

1. Einleitung.

Im Jahre 1931 kam ein französisches Patent der Firma *Roehm & Haas Co.*¹⁾ in Philadelphia heraus, das eine einfache Methode der elektrochemischen Rhodanierung aromatischer Verbindungen beschreibt und uns darum zu eigenen Versuchen anregte. Nachdem *Erik Söderbäck*²⁾ in einer umfangreichen Abhandlung die chemische Darstellung von freiem Rhodan und seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Metallen und gegenüber aromatischen Verbindungen gezeigt hatte, gelang es *H. Kerstein* und *R. Hoffmann*³⁾, das Rhodan auch elektrochemisch aus Lösungen von Alkalirhodaniden in Methylalkohol zu gewinnen. Auf Grund dieser Tatsachen bietet die elektrochemische Rhodanierung organischer Stoffe an der Anode nichts Überraschendes, aber der glatte Verlauf und die hohen Ausbeuten, welche die Patentschrift verzeichnet, erscheinen im Vergleich mit anderen elektrochemischen Substitutionsreaktionen doch recht bemerkenswert.

2. *N,N*-Dimethyl-4-rhodan-anilin.



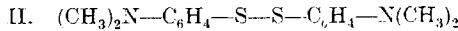
Die Patentschrift schildert als zweites Beispiel die mit 75% Ausbeute verlaufende Rhodanierung von Dimethylanilin und verwendet dazu eine Lösung von 37 Teilen Ammoniumrhodanid in 95 Teilen Wasser, 50 Teilen Äthylalkohol (95%), 43 Teilen Dimethylanilin und 38 Teilen 35-proz. Salzsäure, die an einer rotierenden Graphitanode mit 0,02—0,03 Amp./cm² Stromdichte und mit dem 1,4-fachen der theoretischen Strommenge bei 0° elektrolysiert werden; als Kathode dient ein Kupferblechzylinder.

¹⁾ F.P. 702829 v. 30./9. 1930, ausg. 17./4. 1931; Amerik. Prior. 3./10. 1929. — C. 1936, II, 1490.

²⁾ A. 419, 217—322 (1919); 443, 142 (1925). Weitere Literatur über chemische Rhodanierung vgl. *H. P. Kaufmann* und Mitarbeiter, B. 56, 2514 (1923); 58, 1553 (1925); 59, 187 (1926); 67, 944 (1934); Arch. Pharm. 266, 197 (1928); *H. A. Bruson*, *W. A. Calvert*, Am. Soc. 50, 1735 (1928); *G. Machek*, M. 63, 216 (1933); *M. W. Lichoscherstow*, *A. Petrow*, Ж. 65, 183, 759 (1933); *S. A. Sabojew* und *N. A. Kudrjawzew*, Ж. 67, 1607 (1935); C. 1936, II, 1907.

³⁾ B. 57, 491 (1924).

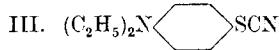
Unser Apparat fasste die vorgeschriebenen Mengen in Grammen; nach dem Durchsenden von 1600 Amp.-Min. (statt der berechneten 1143,5 Amp.-Min.) schied sich ein gelblich gefärbtes Produkt ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol prächtige farblose breite Nadeln bildete, bei 73° schmolz, und sich somit als N,N-Dimethyl-4-rhodan-anilin erwies. Zur sicheren Identifizierung reduzierten wir das Rhodanderivat mit Zink und Salzsäure zum 4-Dimethylamino-thiophenol, das in ammoniakalischer Lösung an der Luft in Bis[(dimethylamino)-4-phenyl]-disulfid II



übergang; gelbe Nadeln aus Alkohol, Smp. 117^o 1).

Ausbeutebestimmungen: Eine Elektrolyse mit 21,5 g Dimethylanilin und 18,5 g Ammoniumrhodanid ergab mit 800 Amp.-Min. 20 g (statt ber. 31,63 g) Rohprodukt, entsprechend 63,2% Stoffausbeute. Eine Verbesserung wird erzielt durch Erhöhung der Rhodanidkonzentration; bei Anwendung von 37 g Ammoniumrhodanid (doppelte Menge) entstanden 24 g Rohprodukt entsprechend 75,9% Stoffausbeute, bei Anwendung von 55,5 Ammoniumrhodanid (dreifache Menge) erhielten wir 29 g entsprechend 91,7% Stoffausbeute; unverändertes Dimethylanilin liess sich nicht mehr nachweisen. Das erhaltene Rohprodukt ist schon recht rein, es gab nach dem Lösen in Salzsäure, Fällern mit Ammoniak und Krystallisieren aus Alkohol 90% richtig schmelzendes N,N-Dimethyl-4-rhodan-anilin. Die Stromausbeute beläuft sich bei diesen Versuchen auf nur 65%, weil ein Stromüberschuss angewandt wurde; wenn man die Rhodanidkonzentration gegenüber dem Patent verdreifacht, aber nicht viel mehr als die berechnete Strommenge durchsendet, so erhält man 85% Stoffausbeute und 82,8% Stromausbeute.

3. N,N-Diäthyl-4-rhodan-anilin.



Um die Brauchbarkeit des Verfahrens an einer analogen Base zu prüfen, setzten wir Versuche mit Diäthyl-anilin an.

12,5 g Diäthylanilin ($\frac{1}{12}$ Mol), 25 g Ammoniumrhodanid ($\frac{1}{12}$ Mol), 8,3 g Salzsäure $d = 1,19$ ($\frac{1}{12}$ Mol), 11,5 g Alkohol und 22,5 g Wasser wurden mit einer Strommenge entsprechend 2 Faraday auf 1 Mol Diäthylanilin an der rotierenden Graphitanode unter Abkühlung behandelt. Im Verlauf der Elektrolyse schied sich ein braunes Öl ab, das dem mit Ammoniak versetzten Elektrolyten mit Äther entzogen wurde.

Das Öl liess sich bei stark vermindertem Druck destillieren; Sdp. _{1 mm} = 138°. Bei höherem Druck und dementsprechend höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. Das erhaltene gelbe Öl besitzt die Zusammensetzung des N,N-Diäthyl-4-rhodan-anilins (III).

4,635; 4,780 mg Subst. gaben 10,995; 11,310 mg CO ₂ und 2,835; 2,975 mg H ₂ O				
4,185; 5,515 mg Subst. gaben 0,4935; 0,6590 cm ³ N ₂ (15°, 707 mm)				
0,2300 g Subst. gaben 0,2615 g BaSO ₄				
C ₁₁ H ₁₄ N ₂ S	Ber. C 64,02	H 6,84	N 13,59	S 15,55%
	Gef. „ 64,70; 64,53	„ 6,84; 6,96	„ 13,00; 13,19	„ 15,62%

¹⁾ E. Söderbäck, A. 419, 276 (1919); Fr. Fichter, W. Tamm, B. 43, 3038 (1910).

Da die Base nicht krystallisieren wollte, fällten wir sie in ätherischer Lösung mit ätherischer Pikrinsäure. Das so erhaltene gelbe Pikrat kann auch in alkoholischer Lösung dargestellt werden; zum Umkrystallisieren löst man es in heissem Wasser oder in heissem Alkohol. Glänzende gelbe Blättchen und Flimmerchen vom Smp. 134°.

4,630; 4,295 mg Subst. gaben 8,070; 7,495 mg CO₂ und 1,640; 1,495 mg H₂O
 3,885; 4,075 mg Subst. gaben 0,5425; 0,5719 cm³ N₂ (15°, 712 mm; 14°, 711 mm)
 0,1337 g Subst. gaben 0,0704 g BaSO₄

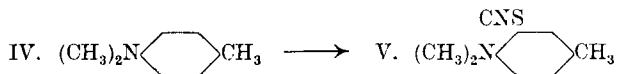
C ₁₇ H ₁₇ O ₇ N ₅ S	Ber. C 46,87	H 3,94	N 16,09	S 7,37%
	Gef. „ 47,54; 47,59	„ 3,96; 3,89	„ 15,52; 15,62	„ 7,23%

Aus dem Pikrat wird die Base mit Ammoniak wieder freige-
 macht; aber selbst solche gereinigten Präparate krystallisieren nicht
 und lassen sich auch im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzung destil-
 lieren.

Der Bestimmung der Ausbeute haben wir darum das Gewicht des Pikrats zugrunde
 gelegt. Die Base wurde dem Elektrolyten mit Äther entzogen, die ätherische Lösung
 getrocknet, zur Entfernung des Lösungsmittels und unveränderten Diäthyl-anilins im
 Vakuum schliesslich auf 100° erhitzt und dann ins Pikrat verwandelt.

Nach Anwendung von 2 Faraday auf 1 Mol Diäthyl-anilin wurden aus 12,5 g
 Diäthyl-anilin 25 g Pikrat entsprechend 11,84 g N,N-Diäthyl-4-rhodan-anilin erhalten,
 oder eine Stoffausbeute von 68,9%. Mit dem 1,4-fachen der berechneten Strommenge
 erhielten wir 29,5 g Pikrat, entsprechende 81,3 g Stoffausbeute und 58% Stromausbeute;
 unverbrauchtes Diäthyl-anilin war nicht mehr aufzufinden.

4. 3-Rhodan-4-dimethylamino-1-methyl-benzol.



Als Beispiel einer analogen Base mit besetzter p-Stellung wählten
 wir das N,N-Dimethyl-p-toluidin IV. Die Rhodanierung ver-
 läuft hier bedeutend schwieriger; die Rhodangruppe wird offenbar
 in die o-Stellung zur Dimethylaminogruppe gedrängt.

11,2 g N,N-Dimethyl-p-toluidin ($\frac{1}{12}$ Mol), 12,5 g Ammonium-
 rhodanid ($\frac{2}{12}$ Mol), 8,3 g Salzsäure $d = 1,19$ ($\frac{1}{12}$ Mol), 10 g Alkohol
 und 22 g Wasser wurden mit der berechneten Strommenge von
 2 Faraday für 1 Mol unter Kühlung elektrolysiert, wobei rasch
 Dunkelfärbung eintrat, während sich ein zähflüssiges, fast schwarzes
 Öl abschied. Man kocht nun mit überschüssiger Salzsäure unter
 Zugabe von Tierkohle aus, wonach das schwer lösliche Chlorid
 der rhodanierten Base in farblosen Nadelchen ausfällt.

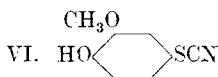
0,1548 g Subst. gaben 0,0940 g AgCl
 0,1119; 0,1337 g Subst. gaben 0,1207; 0,1421 g BaSO₄
 C₁₀H₁₃N₂ClS Ber. Cl 15,51 S 14,03%
 Gef. „ 15,02 „ 14,81; 14,60%

Die Ausbeute belief sich auf 4 g krystallisiertes Chlorid, ent-
 sprechend 21% Stoffausbeute. Sie lässt sich vermutlich durch

Erhöhung der Konzentration des Ammoniumrhodanids und durch Anwendung grösserer Strommengen noch steigern, bleibt aber weit hinter der mit den Dialkyl-anilinen erhaltenen zurück.

5. 4-Rhodan-brenzcatechin-2-methyläther.

5-Rhodan-guajacol¹⁾.



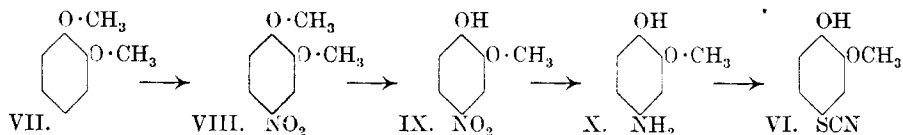
Da die elektrochemische Rhodanierung von Phenol (Beispiel 8 der Patentschrift), wie wir uns durch eigene Beobachtungen überzeugten, auch sehr glatt verläuft, versuchten wir, die Rhodan-Gruppe in Guajacol einzuführen.

10 g Guajacol ($\frac{1}{12}$ Mol), 25 g Ammoniumrhodanid ($\frac{1}{12}$ Mol), 10 g Alkohol und 22 g Wasser werden mit 2 Faraday für 1 Mol in einer Tonzelle an der rotierenden Graphitanode elektrolysiert; als Katholyt dient 5-proz. Ammoniumrhodanidlösung, als Kathode ein Kupferblechzylinder.

Nach Beendigung der Elektrolyse fiel beim Verdünnen mit Wasser ein gelbliches Pulver aus. Die Destillation des Filtrates mit Wasserdampf ergab nur wenig unverändertes Guajacol, aber im Kolben kristallisierte beim Erkalten noch mehr von dem entstandenen Stoff aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser besaßen die kleinen glänzenden Nadelchen den Smp. 107° und die Zusammensetzung des Rhodan-guajacols.

5,088 mg Subst. gaben 9,845 mg CO ₂ und 1,870 mg H ₂ O
4,400 mg Subst. gaben 0,305 cm ³ N ₂ (22°, 733 mm)
0,1516 g Subst. gaben 0,1958 g BaSO ₄
C ₈ H ₇ O ₂ NS Ber. C 53,00 H 3,90 N 7,73 S 17,70%
Gef. „ 52,77 „ 4,11 „ 7,74 „ 17,74%

Um die Stellung der Rhodangruppe zu untersuchen, setzten wir eine Synthese an, ausgehend vom Veratrol VII, die über Nitroveratrol VIII²⁾, Nitroguajacol IX³⁾ und Amino-guajacol X⁴⁾ zum 5-Rhodan-guajacol VI führt:



Die Einführung der Rhodangruppe geschah nach *L. Gattermann* und *W. Hausknecht*⁵⁾, indem Amino-guajacol X unter Eiskühlung

¹⁾ Wegen der ungleichen Nummerierung in den beiden Namen vgl. *Beilstein*, Handbuch VI, Syst.-No. 553, S. 768.

²⁾ *D. Cardwell*, *R. Robinson*, Soc. **107**, 255 (1915).

³⁾ *H. Rupe*, B. **30**, 2446 (1897); *F. Pollecoff*, *R. Robinson*, Soc. **113**, 645 (1918).

⁴⁾ *H. Rupe*, B. **30**, 2447 (1897); *F. G. Fargher*, Soc. **117**, 872 (1920).

⁵⁾ B. **23**, 738 (1890).

in salzsaurer Lösung diazotiert und mit Ammoniumrhodanid und Kupfer(I)rhodanid umgesetzt wurde. In spärlicher Ausbeute wurde dabei der 4-Rhodan-brenzcatechin-2-methyläther (5-Rhodan-guajacol) vom Smp. 106° erhalten, der mit dem Elektrolysenprodukt keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Die Ausbeute an 4-Rhodan-brenzcatechin-2-methyläther (5-Rhodan-guajacol) beläuft sich bei der Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas auf 3 g aus 10 g Guajacol, entsprechend 20,7% Stoffausbeute. Lässt man das Diaphragma weg, so entsteht nur 1 g des Produkts (6,9% Ausbeute).

Anhangsweise sei noch kurz berichtet, dass die elektrochemische Rhodanierung erfolglos versucht wurde mit Toluol, Anisol, Salicylsäure, Salicylsäure-methylester, Anethol (Versuch zur Addition an die Doppelbindung), und dass auch die Einführung anderer Pseudohalogene (Cyan, Azidrest) in Dimethylanilin auf elektrochemischem Wege nicht gelang.

6. Zusammenfassung.

- a) Die im französischen Patent 702 829 beschriebene elektrochemische Rhodanierung aromatischer Basen verläuft glatt mit Dimethylanilin, etwas weniger gut mit Diäthyl-anilin, und noch schwieriger mit Dimethyl-p-toluidin.
- b) Die Ausbeuten werden wesentlich besser, wenn man die Konzentration der Rhodanionen bis auf das Vierfache der berechneten Menge erhöht.
- c) Die im gleichen Patent beschriebene elektrochemische Rhodanierung der Phenole lässt sich ziemlich glatt durchführen am Guajacol, wobei die Rhodangruppe in die para-Stellung zum Phenolhydroxyl geht.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1936.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Les déflegmateurs et condenseurs, par *Georges Dubois*, 11 pages; extrait du Bulletin de l'Association des Gaziers Belges, N° 7, 1936.

Organische Chemie, von Dr. *Wilhelm Schlenk jun.*, 18 Figuren, 212 Seiten. Sammlung Göschen, Bd. 38; 1936. Preis Geb. RM. 1,62. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin.

Journal of the chemical Industry, Vol. XIII, No. 18 (1936), Moscou; Chief editor I. I. Todorowski, Subscr., 1 year 48 rub.