

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg

Über die Umsetzung von freiem Rhodan mit Butadien

Von E. Müller und A. Freytag

(Eingegangen am 25. Mai 1936)

Leitet man bei Zimmertemperatur in eine ätherische Lösung von Rhodan gasförmiges Butadien ein, so bilden sich nach kurzer Zeit lange, fast farblose Nadeln des von v. Braun und Lemke¹⁾ bereits auf anderem Weg gewonnenen 1,4-Dirhodanbutens. Die von uns gefundene Umsetzung verläuft so rasch, daß die Polymerisation des Rhodans fast ganz zurücktritt. Geringe Mengen an entstandenem Polymerisat kann man durch Umlösen der Verbindung aus Methanol entfernen. Sie schmilzt bei 83,5° und kann aus viel heißem Wasser umgelöst werden. Mit Ausnahme von Äthyläther ist das 1,4-Dirhodanbuten in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es hat einen metallisch-süßen, lang anhaltenden Geschmack. Es krystallisiert ausgezeichnet und ist recht beständig gegen konz. Säuren. Beispielsweise wird es von kalter Salzsäure und Salpetersäure leicht aufgenommen und fällt beim Verdünnen wieder unverändert aus. Durch Ozon oder Kaliumpermanganat wird es oxydiert. Es lagert Brom und Chlor an, wobei 1,4-Dirhodan-2,3-halogenbutane entstehen. Durch kochende Natronlauge wird es zersetzt, wobei ein merkwürdiger, phosphorwasserstoffähnlicher Geruch auftritt. Beim Ansäuern der Lösung entweicht Schwefelwasserstoff.

Im Gegensatz zu diesen unseren Beobachtungen verläuft die Anlagerung von Rhodan an Isopren und Dimethylbutadien

¹⁾ Ber. 55, 3549 (1922).

in Gegenwart von Benzol nach Beobachtungen von Bruson und Calverti¹⁾ so langsam, daß das Rhodan polymerisiert wird.

Wie wir fanden, gelingt jedoch die Anlagerung von Rhodan an Isopren und Dimethylbutadien, wenn man das Rhodan im Entstehungszustand anwendet.

Beschreibung der Versuche

1. 1,4-Dirhodanbuten. In eine ätherische Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Rhodan (hergestellt aus 40 g Quecksilberrhodanid und 16 g wasserfreiem Brom in 100 ccm wasserfreiem Äther) leitet man 1 Stunde lang einen kräftigen Strom Butadien. Dabei scheiden sich lange, schwach gelbe Krystalle ab. Man saugt sie ab, wäscht sie mit Äther aus und trocknet sie. Die Ausbeute beträgt 11 g, das sind etwa 80% der berechneten Ausbeute. Man reinigt die Verbindung durch Umlösen aus Methanol.

3,560 mg Subst.: 0,510 ccm N (18°, 755 mm) entspr. 16,70% N (ber. 16,46%).

9,130 mg Subst.: 25,270 mg BaSO₄ entspr. 38,0% S (ber. 37,68%).

3,620 mg Subst.: 5,575 mg CO₂ entspr. 42,0% C (ber. 42,30%).

1,010 mg H₂O entspr. 3,12% H (ber. 3,55%).

2. 1,4-Dirhodan-2,3-dibrombutan. Zu einer Lösung von 6,9 g Dirhodanbuten in 100 ccm heißem Eisessig gibt man tropfenweise 8 g Brom. Dann gießt man das Gemisch in 500 ccm kaltes Wasser und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Man erhält so in einer Ausbeute von etwa 90% das 1,4-Dirhodan-2,3-dibrombutan in Form weißer Krystalle, die sich in fast allen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Äther, gut lösen. Nach dem Umlösen aus Essigester schmilzt die neue Verbindung bei 142°.

6,340 mg Subst.: 8,820 mg BaSO₄ entspr. 19,11% S (ber. 19,43%).

4,485 mg Subst.: 5,090 mg AgBr entspr. 48,30% Br (ber. 48,43%).

4,920 mg Subst.: 0,373 ccm N (20°, 748 mm) entspr. 8,69% N (ber. 8,69%).

3. 1,4-Dirhodan-2,3-dichlorbutan. In eine Lösung von 6,9 g Dirhodanbuten in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff leitet man einige Stunden lang einen kräftigen Strom von Chlor ein. Dabei scheidet sich die Anlagerungsverbindung als weißer,

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735—1737 (1928).

krystallisierter Niederschlag aus. Dann dampft man das Lösungsmittel ab, löst die rohe Verbindung in Eisessig, kocht die Lösung mit etwas Tierkohle auf, filtriert und fällt die Verbindung durch Verdünnen mit wenig Wasser aus. Nach dem Umlösen aus wasserfreiem Äthanol erhält man sie in Form weißer Krystalle, die sich in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Äther, gut lösen. In kaltem Wasser ist die Verbindung schwer löslich.

6,010 mg Subst.: 7,150 mg AgCl entspr. 29,43% Cl (ber. 29,41 %).