

# Notiz über die Einwirkung von naszierendem Rhodan auf zwei- und dreiwertige Phenole

Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

Die schönen Erfolge, die sich bei Einwirkung von Rhodan (vor allem naszierendem Rhodan) auf Phenol<sup>1</sup>, auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol<sup>2</sup>, auf Aminoderivate des Benzols und Naphthalins<sup>3</sup>, endlich auf ungesättigte Körper und Abkömmlinge des Pyrrols<sup>4</sup> ergaben, legten die Vermutung nahe, daß auch bei den zwei- und dreiwertigen Phenolen kernsubstituierte Rhodanderivate erhältlich seien, um so mehr, als nach einer Patentschrift von Röhm und Haas Co.<sup>5</sup> Rhodanresorzin auf allerdings elektrolytischem Wege darstellbar ist. Im Anschluß an die Arbeiten über die Einwirkung von Zyan auf die mehrwertigen Phenole (und Naphthole)<sup>6</sup> hätten die Ergebnisse mit dem Rhodan vielleicht erwünschte Vergleiche bezüglich des stärker halogenartigen Charakters des Rhodans gegenüber dem Zyan zugelassen, wie sich dies vor allem den Metallen gegenüber, aber auch bei Umsetzung mit vielen organischen Substanzen gezeigt hat. So gelingt es, wie die angeführten Arbeiten von SÖDERBÄCK, von KAUFMANN und andere Autoren erwiesen, das Rhodan z. B. in den Benzolkern des Phenols, in den Naphthalinkern des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols unter Bildung von Rhodanphenol und Rhodannaphtholen einzuführen, während dieselben Oxykörper sich mit dem Zyan nicht umsetzen oder nur unter Bildung unbeständiger Molekülverbindungen in Reaktion treten.

<sup>1</sup> E. SÖDERBÄCK, Liebigs Ann. 419, 1919, S. 279.

<sup>2</sup> H. P. KAUFMANN und Mitarbeiter, Ber. D. ph. Ges. 33, 1923, S. 139; Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 192.

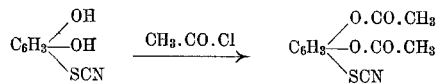
<sup>3</sup> E. SÖDERBÄCK, Liebigs Ann. 419, 1919, S. 270; H. P. KAUFMANN u. Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 189.

<sup>4</sup> H. P. KAUFMANN und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 2516; 59, 1926, S. 194.

<sup>5</sup> Röhm und Haas Co., Chem. Centr. 1931/II, S. 1490.

<sup>6</sup> G. MACHEK, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 455; Monatsh. Chem. 62, 1933, S. 195, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 1.

Die Einwirkung von naszierendem Rhodan, das durch Eintropfen von Brom in eine Lösung, die den betreffenden Oxykörper neben Alkalirhodanid enthält, erhalten wird, ergab nun nur beim Brenzkatechin ein kernsubstituiertes Rhodanderivat, während eine Reihe von Versuchen mit Hydrochinon, Resorzin, Pyrogallol und Phlorogluzin negativ verliefen. Meist wurde in methylalkoholischer Lösung gearbeitet. Aber auch Versuche, bei denen Essigsäure, Äther oder Wasser als Lösungsmittel angewendet wurden, ergaben keinen besseren Erfolg. Durchwegs wurden (außer wie erwähnt beim Brenzkatechin) nur schmierige, gelb bis braunrot gefärbte, übelriechende Massen erhalten, die zum größten Teil polymerisiertes Rhodan sind. Dies auch dann, wenn das Rhodan nur in der berechneten Menge angewendet wurde, woraus schon zu entnehmen ist, daß es, zumindest nicht in nennenswerter Menge, in Reaktion tritt. An den mehrwertigen Phenolen konnte somit der im Vergleich zum Zyan ausgeprägter halogenartige Charakter des Rhodans nicht erkannt werden. Dafür zeigte sich aber auch bei diesen Versuchen die Sonderstellung, die das Brenzkatechin unter den mehrwertigen Phenolen einzunehmen scheint, die sich also nicht nur dem Zyan gegenüber, sondern auch gegenüber dem Rhodan offenbart. Einen bemerkenswerten Unterschied zeigen allerdings das Zyanbrenzkatechin und das Rhodanbrenzkatechin. In ersterem konnten seinerzeit bei Azetylierung und Benzoylierung nur ein Monoazetyl- bzw. Monobenzoylderivat erhalten werden; es scheint also im Zyanbrenzkatechin nur eine der beiden Hydroxylgruppen beweglich zu sein. Das Rhodanbrenzkatechin jedoch liefert bei der Azetylierung in guter Ausbeute ein Diazetylprodukt, läßt derart also beide Hydroxylgruppen glatt nachweisen:



### Versuche.

#### Darstellung des Rhodanbrenzkatechins.

5 g Brenzkatechin und 10·5 g über Phosphorpentoxyd getrocknetes Rhodanammonium (eineinhalbfach molare Menge) werden in 50 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol gelöst. In diese Lösung läßt man unter Turbinieren 3·48 cm<sup>3</sup> Brom in 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol innerhalb vier Stunden eintropfen. Allmählich beginnt

sich aus der gelbrot gefärbten Lösung Bromammonium abzuscheiden. Von diesem wird abfiltriert und die Lösung hernach am warmen Wasserbad eingengt. Schließlich wird das Abdunsten des Methylalkohols im Vakuumexsikkator fortgesetzt. Die noch feuchte Masse wird abgesaugt und das ölige Filtrat nochmals zur Kristallisation im Vakuum belassen. Der abgeschiedene, feste Körper wird mit Wasser gründlich gewaschen und dann getrocknet, wobei 3.65 g (d. s. 48.1% der Theorie) Rohprodukt erhalten werden. Dieses Produkt hat schwach gelblichen Stich, zeigt aber schon denselben Schmelzpunkt wie der umkristallisierte Körper. Das Umkristallisieren gelingt gut aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle, wobei farblose Stäbchen und Nadeln erhalten werden, die bei 142° (korr.) schmelzen.

## Analyse:

4.531 mg	Substanz	gaben	8.383 mg CO <sub>2</sub> ,	1.263 mg H <sub>2</sub> O	} ... I
6.427 mg	"	"	0.506 cm <sup>3</sup> N (705 mm, 21°)		
4.429 mg	"	"	6.197 mg BaSO <sub>4</sub>		} ... II
4.500 mg	"	"	8.339 mg CO <sub>2</sub> ,	1.211 mg H <sub>2</sub> O	
6.911 mg	"	"	0.549 cm <sup>3</sup> N (705 mm, 18°)		

Ber. für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS: C 50.27, H 3.02, N 8.38, S 19.18%.

Gef.: C 50.46, H 3.12, N 8.48, S 19.22% . . . . . I.

C 50.55, H 3.01, N 8.64% . . . . . II.

Das Rhodanbrenzkatechin ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Azeton, Äther, Eisessig, heißem Wasser; schwer löslich in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Wasser, unlöslich endlich in Petroläther und Ligron. In verdünnten Laugen und Ammoniak löst es sich mit gelbbrauner Farbe leicht auf.

## Darstellung des Diazetyl-rhodanbrenzkatechins.

1 g Rhodanbrenzkatechin wird mit 15 cm<sup>3</sup> frisch destilliertem Azetylchlorid eine Stunde am Wasserbad gekocht (Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl<sub>2</sub>-Rohr). Dabei geht der Körper allmählich in Lösung. Nun wird das überschüssige Azetylchlorid im Vakuum abgedunstet. Es hinterbleibt ein dickes Öl, das nach dem Anrühren mit Äther zu einem weißen Körper erstarrt, der nun mit Wasser gründlich gewaschen und hernach getrocknet wird. Ausbeute 1.42 g (94.5% der Theorie). Das Rohprodukt wird nun zur Reinigung in kaltem Äthylalkohol gelöst. Nach reichlichem Zusatz von Wasser erscheint zuerst eine milchige Trübung,

die alsbald feine, rein weiße Nadeln ausscheidet. Diese Nadeln schmelzen bei 58° (korr.), nachdem sie zuvor bei 54° erweichen.

Anal y se:

4·230 mg Substanz gaben 8·205 mg CO<sub>2</sub>, 1·423 mg H<sub>2</sub>O

6·518 mg „ „ 0·333 cm<sup>3</sup> N (715 mm, 20°)

4·563 mg „ „ 4·349 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS: C 52·56, H 3·61, N 5·58, S 12·77%.

Gef.: C 52·90, H 3·77, N 5·60, S 13·09%.

Das Diazetylprodukt ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Azeton, Benzol und Chloroform; schwer bzw. kaum löslich in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. In verdünnten Laugen und Ammoniak zunächst unlöslich, geht aber dann allmählich mit brauner Farbe in Lösung, da Verseifung unter Abspaltung der Azetylgruppen eintritt.