

Die Dichte eines frisch dargestellten und im Vakuum rektifizierten —  $Sdp_{24} = 158.5-159^{\circ}$  — Präparates des Äthylesters der gewöhnlichen Zimtsäure bei  $11.4^{\circ}$  ergab 1.0566. Die Dichten der beiden isomeren Ester stimmen also tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Wie bereits gesagt, bilden die beiden Zimtsäure-äthylester bis jetzt die einzige Ausnahme von der oben gegebenen Regel; aber sie genügt, um auch die Dichte von Zimtsäure-Derivaten als kein unbedingt zuverlässiges Kriterium bei Konfigurationsbestimmungen zu kennzeichnen, denn der ersten Ausnahme können sich weitere anreihen.

So bleibt vorläufig der Siedepunkt das sicherste Hilfsmittel, um auf diesem Gebiete Konfigurationsfragen zu entscheiden, da sich die Stoermersche Regel bereits in 19 Fällen<sup>1)</sup> bewährt hat und hoffentlich auch weiter bewähren wird. Doch sind darum die anderen Konstanten nicht wertlos, denn wenn auch jede einzelne von ihnen gelegentlich versagen kann, ist doch bis jetzt noch nicht beobachtet worden, daß bei einem Paar dieser Isomeren gleichzeitig mehr als zwei von ihnen in ihrem gegenseitigen Verhältnis von der Norm abweichen. Man wird daher auf Grund der Kenntnis aller hier besprochenen Konstanten eines Isomerenpaares nach dem jetzigen Stand der Dinge die Entscheidung über die Konfiguration der einzelnen Isomeren in jedem Fall mit einem hohen Grad von Sicherheit treffen können.

Marburg, Chemisches Institut.

## 78. Hans Lecher und Kurt Simon: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, IV.<sup>2)</sup>: Über Aryl-schwefelrhodanide.

[Aus dem Chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Januar 1921.)

Rhodan und Halogen: Der halogenartige Charakter der Rhodangruppe ist schon lange bekannt. Seitdem aber Söderbäck<sup>3)</sup> gefunden hat, daß auch das freie Rhodan in seinen Reaktionen eine verblüffende Ähnlichkeit mit den elementaren Halogenen zeigt, muß man dahinter wohl mehr als eine der vielen durch gleiche Wertigkeit bedingten Analogien suchen.

<sup>1)</sup> Stoermer und Kirchner, B. 53, 1292 [1920].

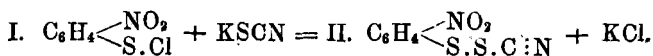
<sup>2)</sup> I.: B. 48, 524 [1915]; II.: B. 48, 1425 [1915]; III.: B. 53, 577 [1920].

<sup>3)</sup> A. 419, 217 [1919].

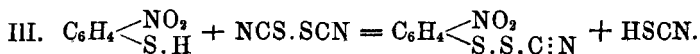
In dem »zusammengesetzten Halogen«<sup>1)</sup> Rhodan geht die halogenartige Valenz zweifellos vom Schwefel aus: bei allen halogenähnlichen Reaktionen des freien Rhodans entstehen Derivate mit der Gruppierung .S.C:N. Wir sind deshalb der Ansicht, daß im Dicyandisulfid die Schwefelatome der beiden Rhodan Komplexe durch eine gleiche Elektronenanordnung homöopolar verknüpft sind wie die zwei Atome im Chlormolekül.

Aryl-schwefelrhodanide: Die folgende Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob in Verbindungen des Typus ArS.SCN »Aryl-cyan-disulfide« mit homöopolarer Bindung oder »Aryl-schwefelrhodanide« mit heteropolarer Bindung zwischen den Schwefelatomen vorliegen. Im ersten Falle wäre es möglich, daß derartige Verbindungen die halogenartigen Reaktionen des freien Rhodans zeigen; im zweiten Falle mußten sie in ihrem Verhalten weitgehende Analogien mit den Aryl-schwefelchloriden Zinckes<sup>2)</sup> aufweisen.

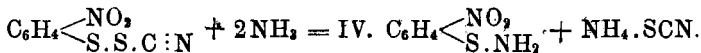
Darstellung und Konstitution des *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanids: Als ersten Repräsentanten der neuen Verbindungsklasse erhielten wir aus dem *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid (I.) von Zincke und Farr<sup>3)</sup> und Rhodankalium das *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid (II.):



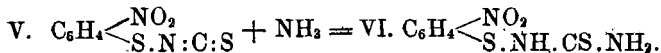
Die Verbindung konnte auch in glatter Reaktion aus dem *o*-Nitrophenylmercaptan (III.) und freiem Rhodan erhalten werden:



Diese Synthese bildet eine Stütze für die Auffassung der Verbindung als Derivat der Thiocyanssäure. Bewiesen wird die Konstitution durch die Umsetzung mit Ammoniak, bei der quantitativ das Aryl-schwefelamid (IV.)<sup>4)</sup> neben Rhodanammonium gebildet wird:



Ein Abkömmling der Isothiocyanssäure (V.) hätte mit Ammoniak ein Thioharnstoff-Derivat (VI) liefern müssen:



Eigenschaften und Reaktionen des *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanids: Die neue Verbindung ist eine schön krystalli-

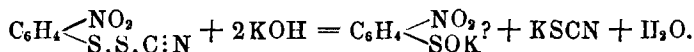
<sup>1)</sup> Söderbäck, Inaug.-Dissert., Upsala 1918, S. 145.

<sup>2)</sup> A. 391, 55 [1912].    <sup>3)</sup> ebendort, S. 57.

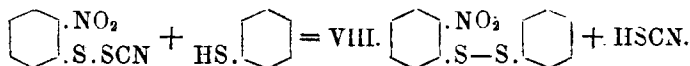
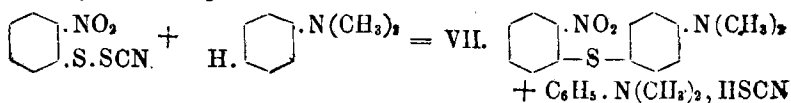
<sup>4)</sup> Zincke und Farr, S. 60, 74.

sierte, gelb gefärbte, beständige Substanz. Von der Reaktionsfähigkeit des freien Rhodans fanden wir keine Andeutung. Dagegen zeigt die Verbindung in ihren Umsetzungen große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Aryl-schwefelchlorid.

Alkoholisches Kali löst das Rhodanid ebenso wie das Chlorid mit prächtig grünblauer Farbe, die von Zincke und Farr dem Alkalisalz der Sulfensäure zugeschrieben wird; daneben entsteht Rhodan-kalium:



Bei der Kupplung mit *N*-Dimethyl-anilin<sup>1)</sup> und bei der Um-  
setzung mit Thio-phenol<sup>2)</sup> reagiert das Rhodanid wie das Chlorid:



Auch mit Ammoniak reagiert das Rhodanid — wie schon oben skizziert — gleich dem Chlorid.

Wir fassen die neue Verbindung als Schwestersubstanz des Aryl-schwefelchlorids auf und sprechen die Bindung zwischen dem Aryl-schwefelkomplex und der Rhodangruppe nicht als disulfidartig, sondern als polar an. Leider ist es nicht möglich, hierfür den exakten experimentellen Beweis eines Auftretens von Ionen zu liefern; das *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid leitet auch in flüssigem Schwefeldioxyd den Strom nicht.

In einem Punkte unterscheidet sich unser Rhodanid charakteristisch von dem Chlorid: es ist gegen Wasser außerordentlich beständig. Das *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid wird durch Wasser leicht zum Aryl-schwefeloxyd und Chlorwasserstoff hydrolysiert<sup>3)</sup>:



Das *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid dagegen wird unter gleichen Versuchsbedingungen von Wasser kaum angegriffen; gegen Luftfeuchtigkeit ist es ganz unempfindlich.

Diese Beständigkeit gegen Wasser teilt unser Rhodanid mit dem Rhodanid des Triphenylmethyls, während dessen Chlorid bekanntlich auch wasserempfindlich ist.

Triphenylmethyl-rhodanid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.S.C:N}$ , ist von Elbs<sup>4)</sup> nur in einer vorläufigen Mitteilung kurz beschrieben, aber an-

<sup>1)</sup> Zincke und Farr, S. 60, 83.

<sup>2)</sup> Lecher, B. 53, 584 [1920].

<sup>3)</sup> Zincke und Farr, S. 57, 67.

<sup>4)</sup> B. 17, 700 [1884].

scheinend nicht analysiert worden. Eine gewisse Parallele mit dem *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid veranlaßte uns, die Verbindung aus dem Chlorid und Rhodankalium wieder darzustellen. Sie bildet glänzende, farblose Prismen.

Elbs hob ihre Beständigkeit gegen hohe Temperaturen hervor, die wir indes nicht bestätigen können. Bei dem Versuche einer Destillation unter gewöhnlichem Druck trat, entgegen den Angaben von Elbs, beträchtliche Zersetzung ein. Auch bei dreistündigem Erhitzen einer benzolischen Lösung auf 200° wurde teilweise Zersetzung beobachtet. Kleinere Mengen gingen unter 4 mm Druck bei 203° unzersetzt über.

Dagegen ist die außerordentliche Beständigkeit gegen Wasser hervorzuheben, welches bei Zimmertemperatur überhaupt nicht angreift.

Auch Ammoniak wirkt selbst bei 80° nicht ein. Da ferner beim Aufkochen mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei, beim Aufkochen mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitrat-Lösung kein Schwefelsilber gebildet wird, liegt zweifellos ein Rhodanid, kein Senföl vor.

Für die vorliegende Arbeit standen uns Mittel aus der Koenigs-Stiftung zum Adolf-v.-Baeyer-Jubiläum zur Verfügung; der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sprechen wir hierfür unseren ehrerbietigen Dank aus.

## Versuche.

### I. *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid (II.).

Darstellung aus dem Chlorid, Eigenschaften: Eine Lösung von 3.8 g *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid in 40 ccm Benzol wurde mit der berechneten Menge gepulverten Rhodankaliums 20 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die vom gebildeten Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung lieferte beim Eindampfen das gewünschte Aryl-schwefelrhodanid in quantitativer Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gelbe Krystalle vom Schmp. 93—94°.

0.2016 g Sbst.: 0.2900 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O. — 0.1948 g Sbst.: 23.9 ccm N (22°, 721 mm). — 0.1485 g Sbst.: 0.3298 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (212.2). Ber. C 39.60, H 1.90, N 13.20, S 30.22.

Gef. » 39.24, » 1.71, » 13.47, » 30.50.

Das Rhodanid löst sich sehr leicht in Benzol, Essigester; recht schwer in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur. Flüssiges Schwefeldioxyd löst reichlich; die gesättigte Lösung gibt mit wasserfreiem Eisenchlorid deutliche Rotfärbung. Beim Aufkochen mit ammoniakalisch-alkoholischer Silbernitratlösung gibt es kein Schwefelsilber, beim Aufkochen mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei,

Beim Erhitzen zeigt das reine Rhodanid den gleichen charakteristischen Geruch wie das *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es zunächst und verpufft dann harmlos.

Um die Beständigkeit gegen höhere Temperaturen zu prüfen, wurden 2.1 g Rhodanid in 25 ccm Benzol 3 Stdn. auf 200° erhitzt; dabei trat weitgehende Zersetzung ein.

Synthese aus dem Mercaptan und freiem Rhodan: 40 ccm trockner Äther wurden unter Eiskühlung mit 1 ccm Brom und dann rasch mit 7.5 g weißem Bleirhodanid versetzt. Diese Mischung wurde sofort auf die Schüttelmaschine gebracht und bis zum Verschwinden der Bromfarbe — ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. — kräftig geschüttelt. Die Bleisalze wurden dann durch Filtration entfernt und mit 60 ccm trockenem Äther nachgewaschen. Die so bereitete Rhodanlösung mußte  $\frac{1}{50}$  Mol. Dicyandisulfid enthalten.

Zu der eisgekühlten, stark turbinierten Rhodanlösung wurde dann eine ätherische Lösung von 3.1 g ( $\frac{1}{50}$  Mol) *o*-Nitro-phenylmercaptan zugetropft. Dabei schied sich das Aryl-schwefelrhodanid teilweise ab. Die Abscheidung wurde durch Abkühlen auf —18° vervollständigt; so wurden direkt 2.6 g reines *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid gewonnen.

Die ätherische Mutterlange wurde zur Entfernung des reichlich gebildeten Rhodanwasserstoffs mit Eiswasser ausgeschüttelt; beim Feuchtwerden schied die Lösung eine geringe Menge *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ab. Durch Eindampfen der getrockneten Lösung und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Tetrachlorkohlenstoff wurden noch 0.5 g reines Rhodanid erhalten. Gesamtausbeute an reinem Produkt 75 % der Theorie.

Einwirkung von Ammoniak: Um eine Bildung von Diaryl-schwefelimid zu vermeiden, wurde das Rhodanid zu überschüssigem Ammoniak gebracht. Durch 50 ccm Benzol wurde unter Kühlung ein lebhafter Strom von trockenem Ammoniak geleitet, während eine Lösung von 4.2 g *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid in 50 ccm Benzol zu tropfte. Hierbei schied sich unter der benzolischen Schicht eine flüssige Mischung von Ammoniumrhodanid und Ammoniak<sup>1)</sup> ab. Das Rhodanammonium wurde durch Eiswasser ausgeschüttelt und durch Eindampfen des wäßrigen Extraktes in einer Ausbeute von 1.4 g (statt 1.5 g) gewonnen. Die mit Natriumsulfat getrocknete benzolische Lösung gab beim Eindampfen 3.25 g (statt 3.4 g) fast reines *o*-Nitrophenyl-schwefelamid, Schmp. 124—125° unter Rotfärbung.

Kupplung mit *N*-Dimethyl-anilin: Eine Lösung von 2.1 g *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid in 30 ccm Benzol wurde mit 3 g *N*-Di-

<sup>1)</sup> Leitet man Ammoniakgas auf festes Ammoniumrhodanid, so tritt sofort Verflüssigung ein, analog wie bei der Bildung der »Diversschen Flüssigkeit« (Ammoniumnitrat + Ammoniak).

methyl-anilin gemischt. Die tiefrote Flüssigkeit wurde  $\frac{3}{4}$  Stdn. stehen gelassen und dann  $\frac{1}{4}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt und darauf durch Wasserdampf von Benzol und überschüssigem Dimethyl-anilin befreit; zurück blieben 2.3 g tiefrotes [*o*-Nitro-phenyl]-[*p'*-dimethyl-amino-phenyl]-sulfid (VII), das nach Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Benzol rein war und dann den von Zincke und Farr angegebenen Schmp. 188° zeigte.

Umsetzung mit Thio-phenol: Eine Lösung von 2.2 g Thio-phenol in 10 ccm Benzol wurde zu einer Lösung von 4.2 g unseres Rhodanids in 40 ccm Benzol getropft. Das Reaktionsprodukt wurde durch Waschen mit Wasser, Sodalösung und Wasser vom gebildeten Rhodanwasserstoff befreit. Die Benzollösung wurde getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, wobei 0.4 g *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid ungelöst blieben. Der Äther Extrakt hinterließ beim Eindampfen ein Gemisch von Diphenyldisulfid und *o*-Nitro-diphenyldisulfid (VIII); das letztere konnte durch Umkrystallisieren der Mischung aus Ligroin rein erhalten werden (1.2 g). Die Umsetzung des Rhodanids mit Thio-phenol verläuft also nicht so glatt wie die des Chlorids<sup>1)</sup>.

Verhalten gegen Wasser: Zincke und Farr<sup>2)</sup> haben 5 g gepulvertes *o* Nitrophenyl-schwefelchlorid mit 100 ccm Wasser und dem gleichen Volumen Glasperlen 4—5 Stdn. geschüttelt; dabei war völlige Hydrolyse eingetreten. Wir haben die gleichen Bedingungen gewählt: 2.1 g des Rhodanids wurden mit 40 ccm Wasser und 40 ccm Glasperlen 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit gab nachher mit Eisenchlorid nur schwach die so empfindliche Reaktion auf Rhodan-Ionen; das mit Hilfe von Benzol wieder gewonnene Aryl-schwefelrhodanid zeigte fast unveränderten Schmelzpunkt (ohne Schwärzung!).

## II. Triphenylmethyl-rhodanid, $(C_6H_5)_3C.S.C:N$ .

Zur Darstellung wurde eine Lösung von 9.3 g Triphenylmethyl-chlorid in 100 ccm Benzol mit der äquivalenten Menge gepulverten Rhodankaliums 2 Tage auf der Maschine geschüttelt. Die benzolische Lösung ergab beim Eindampfen die berechnete Menge Triphenylmethyl-rhodanid als schwach rosa gefärbte Krystallmasse. Diese Rosafärbung, welche von einer ganz geringfügigen Verunreinigung herrührt, verschwindet auch nicht beim Umkrystallisieren aus Ligroin.

<sup>1)</sup> B. 53, 584 [1920].

<sup>2)</sup> A. 391, 67 [1912]; Farr, Inaugural Dissertation, Marburg 1912, S. 22.

Wohl aber erhält man den Körper durch Vakuum-Destillation (Sdp. 203°) und nachfolgendes Umkrystallisieren aus Ligroin farblos in glänzenden Krystallen vom Schmp. 137°. Die Substanz sublimiert bei höherer Temperatur im Vakuum merklich.

0.1958 g Sbst.: 0.5716 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NS (301.3). Ber. C 79.69, H 5.02.

Gef. » 79.64, » 5.23.

Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst das Rhodanid mit gleicher Halochromie wie das Chlorid.

2 g fein gepulvertes Triphenylmethyl-rhodanid blieben bei 24 stündigem Schütteln mit 100 ccm Wasser völlig unverändert; das Wasser gab mit Eisenchlorid eine kaum merkliche Rhodanreaktion. Auch nach kurzem Aufkochen einer wäßrigen Suspension gibt Eisenchlorid nur eine sehr schwache Färbung.

Leitet man durch eine kochende benzolische Lösung von Triphenylmethyl-rhodanid eine Stunde lang Ammoniak, so bleibt das Rhodanid ganz unverändert. .

**79. Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche: Die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren, 2. Mitteilung: Karl W. Rosenmund und F. Heise: Die Reduktion von Säurechloriden zu Alkohol und Ester.**

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 8. Januar 1921.)

Wie in einer gleichnamigen Abhandlung dieser Berichte<sup>1)</sup> gezeigt werden konnte, führt die katalytische Reduktion von Säurechloriden zu Aldehyden, wenn der Katalysator durch Zugabe geringer Mengen bestimmter Stoffe in seiner Wirksamkeit begrenzt und zu einem spezifischen gemacht wird.

Damit war ein Weg aufgefunden worden, der allgemein die Beeinflussung von Katalysatoren hinsichtlich ihrer Stärke und Wirkungsart zu gestatten schien. In Anbetracht der Bedeutung, welche infolgedessen der benutzten Methode als allgemeines Prinzip zukommen dürfte, mußte sie weiterhin erprobt werden. Für ihre Beurteilung war die gegebene experimentelle Basis noch zu schmal, vor allem ließ sich einwenden, daß der Ersatz des Halogens im Säurechlorid infolge der besonderen Reaktionsfähigkeit desselben so leicht erfolge, daß die Ausschaltung weiterer Reaktionen in der Hauptsache diesem

<sup>1)</sup> B. 54, 425 [1921].