

172. Hans Lecher und Max Wittwer: Alkyl-schwefelrhodanide (II.)^{1).}

[Aus d. Chém. Laborat. d. Akad. d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 1. April 1922.)

Als erster Vertreter der Alkyl-schwefelrhodanide wurde vor kurzer Zeit das *o*-Nitrophenyl-schwefelrhodanid, $O_2N.C_6H_4.S.SCN^1)$, beschrieben. Dieser Stoff zeigte in seinen Umsetzungen große Ähnlichkeit mit dem entsprechenden Arylschwefelchlorid von Zincke und Farr²⁾. Er bewies dadurch seine Zugehörigkeit zu jenem Verbindungstypus R.S—X, in welchem eine Mercaptangruppe R.S— mit einem reaktionsfähigen negativen Rest —X verbündet ist. Die Angehörigen dieser Körperlasse besitzen eine gewisse Bedeutung für die synthetische Chemie, da sie die Einführung des Mercaptanrestes in vielfacher Art gestalten und in ihrer Verwendbarkeit das Gegenstück zu den Mercaptanen und Mercaptiden R.S—H(Me) bilden.

Bisher war die Zugänglichkeit solcher Verbindungen R.S—X sehr beschränkt. Denn die Synthese von Alkyl-schwefelchloriden und -bromiden wird oft durch unerwünschte Nebenreaktionen vereitelt, z. B. durch »Kupplung« der gebildeten Gruppe S—X mit dem Radikal R eines zweiten Moleküls, durch Halogenierung des organischen Restes oder durch Abspaltung von Schwefel als Halogenschwefel.

So hat jedenfalls die Komplikation einer weitergehenden Chlorierung die Darstellung der einfachen aliphatischen Schwefelchloride, wie z. B. $C_2H_5.S.Cl$, verhindert; in der Fettreihe kennt man nur das perchlorierte Methyl-schwefelchlorid $Cl_3C.S.Cl$ von Rathke³⁾. Auch in der Benzol-Reihe wurden von Zincke bei seinen grundlegenden Untersuchungen⁴⁾ nur solche Typen erhalten, deren Arylrest schwer chlorierbar ist und nicht »kupptelt«⁵⁾, besonders nitrierte und chlorierte Dérivate des unbekannten⁶⁾ Phenyl-schwefelchlorids $C_6H_5.S.Cl$. In der

1) I.: Lecher u. Simon, B. 54, 632 [1921].

2) A. 391, 57 [1912].

3) A. 167, 198 [1873]. — In der fett-aromatischen Reihe hat sich das triphenylierte Methyl-schwefelchlorid $(C_6H_5)_3C.S.Cl$ beständig erwiesen; Vörländer u. Mittag, B. 52, 415 [1919].

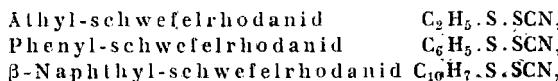
4) Zincke u. Mitarbeiter, B. 44, 769 [1911]; A. 391, 55, 57 [1912]; B. 45, 471, 3157, 3468 [1912]; A. 400, 1 [1913]; A. 406, 103 [1911]; B. 50, 116 [1917]; B. 51, 352, 751 [1918]; A. 416, 86 [1918].

5) Umgehung der Kupplung: Lecher, »Untersuchungen über aromatische Disulfide«, Habilitationsschrift, München 1920, S. 25, 49; C. 1921, III 533.

6) B. 51, 752 Anm. [1918].

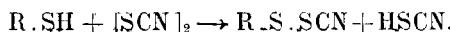
Naphthalin-Reihe war das veränderliche β -Naphthyl-schwefelchlorid $C_{10}H_7 \cdot S \cdot Cl$ in unreinem Zustande eben noch zu fassen¹⁾.

Will man also zu den einfachsten Vertretern des Verbindungstypus R.S.X gelangen, so wird man den reaktionsfähigen, negativen Rest X so wählen müssen, daß er das organische Radikal weder substituiert noch entschwefelt. Und ein solcher Rest ist die Thiocyangruppe, welche als freies Rhodan nur besonders leicht substituierbare aromatische Verbindungen, wie z.B. Anilin oder Phenol, »rhodaniert«²⁾. Es ist uns nunmehr gelungen, die charakteristischen Typen:



zu erhalten.

Zur Darstellung diente uns die schon früher³⁾ gefundene einfache Methode, bei welcher das Mercaptan mit überschüssigem Rhodan in Reaktion gebracht wird:



Unverbrauchtes Rhodan und gebildeter Rhodanwasserstoff, die sonst schwer zu entfernende Zersetzungsprodukte geben, lassen sich leicht durch Eiswasser entfernen. Die Alkyl-schwefelrhodanide unterscheiden sich nämlich vorteilhaft von den entsprechenden Chloriden durch ihre relative Beständigkeit gegen Wasser.

Im übrigen nimmt ihre Beständigkeit in der obigen Reihenfolge von der Äthylverbindung zum β -Naphthyl-schwefelrhodanid zu. Das reine Äthyl-schwefelrhodanid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Lebensdauer unter unseren Bedingungen beiläufig $\frac{1}{2}$ Stde. beträgt; die leicht erhältlichen Lösungen sind wesentlich beständiger. Das Phenyl-schwefelrhodanid, welches erst wenig untersucht wurde, ist bei Zimmertemperatur ebenfalls flüssig und recht veränderlich. β -Naphthyl-schwefelrhodanid ist krystallisiert und einige Wochen unverändert haltbar.

Das α -Nitrophenyl- und das β -Naphthyl-Derivat, die nur eine minimale Tension besitzen, sind geruchlos. Dagegen erwiesen sich die Verbindungen mit merklicher Tension als Reizstoffe. Das Phenyl-schwefelrhodanid besitzt einen widerlich stechenden Ge-

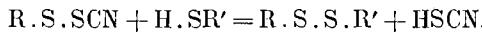
¹⁾ Recht beständig sind die von Fries und Schürmann untersuchten Derivate des Anthrachinons: B. 45, 2965 [1912]; 47, 1195 [1914], 52. 2170 [1919].

²⁾ Söderbäck, A.; 419, 270, 279 [1919].

³⁾ Lecher u. Simon, a. a. O.

ruch und das Äthyl-schwefelrhodanid besitzt den Geruch und die aggressive Wirkung des Methyl-arsinoxys v. Baeyers¹⁾.

Von den Umsetzungen dieser reaktionsfähigen Verbindungen beschreiben wir vorerst die Darstellung gemischter Disulfide nach dem Schema:



Dargestellt wurden die noch unbekannten Typen:

Äthyl-phenyl-disulfid ²⁾	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S.S.C}_6\text{H}_5$,
Äthyl- β -naphthyl-disulfid	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S.S.C}_{10}\text{H}_7$,
Phenyl- β -naphthyl-disulfid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{S.S.C}_{10}\text{H}_7$.

Die ersten beiden Verbindungen sind flüssig, die letzte-nannte ist krystallisiert. An den gemischten Disulfiden, welche hier dargestellt wurden, fällt im Vergleich zu den entsprechenden symmetrischen Disulfiden der relativ niedrige Schmelzpunkt auf:

R	R'	R.S.S.R'	R.S.S.R	R'.S.S.R'
C_2H_5	C_6H_5	fl.	fl.	60—62°
C_2H_5	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	<0°	fl.	139° ³⁾
C_6H_5	$\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7$	75—76°	60—62°	139°
C_6H_5	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(o)$	55° ⁴⁾	60—62°	198° ⁵⁾
(p) $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(o)$	116—117° ⁶⁾	118° ⁷⁾	198°

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-schwefelrhodanid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S.SCN}$.

Eine Lösung von $\frac{6}{100}$ Mol. Dirh'odan wurde aus 22.5 g Blei-rhodanid und 3 ccm Brom in 120 ccm trocknem Äther bereitet. In die von den Bleisalzen befreite Lösung, welche mit Eis gekühlt und turbiniert wurde, tropfte eine Mischung von 3.1 g ($\frac{5}{100}$ Mol.) Äthylmercaptan mit 30 ccm absol. Äther. Dabei verschwand der Mercaptan-Geruch und an seine Stelle trat der stark reizende Geruch des Äthyl-schwefelrhodanids. Die ätherische Lösung wurde mit Eiswasser ausgeschüttelt, bis sie frei von Rhodan war, was am Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion im Waschwasser festgestellt wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium kann die so erhaltene Lösung zu Umsetzungen Verwendung finden.

¹⁾ A. 107, 281 [1858].

²⁾ Möglicherweise bereits von Otto und Rössing, B. 19, 3136 [1886], 20, 190 [1887], erhalten; physikalische Konstanten sind allerdings dort nicht angegeben.

³⁾ Cleve, B. 21, 1100 [1888]. ⁴⁾ Lecher, B. 53, 584 [1920].

⁵⁾ Zincke u. Farr, A. 391, 57 [1912].

⁶⁾ Lecher u. Simon, noch unveröffentlicht.

⁷⁾ Merz u. Weith, B. 19, 1570 [1886].

Zur Isolierung des Rhodanids wurde der Äther im Vakuum abgesaugt und der Rückstand sofort an der Gaede'schen Kappelpumpe destilliert. Dabei ging das Äthyl-schwefelrhodanid unter 1.5 mm Druck bei 52° über; ein Teil zersetzte sich während der Destillation und lieferte einen orangefarbenen Rückstand im Destillierkolben. Ausbeute an reinem, destillierten Produkt 50 bis 60% der Theorie.

Die Analysensubstanzen wurden jeweils unmittelbar nach der Destillation eingewogen.

0.2389 g Sbst.: 0.2624 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.2766 g Sbst.: 30.2 ccm trockn. N (21°, 715 mm). — 0.2783 g Sbst.: 1.0872 g BaSO₄.
 $C_6H_5NS_2$ (119.19). Ber. C 30.22, H 4.23, N 11.76, S 53.80.
 Gef. » 29.96, » 4.15, » 11.93, » 53.65.

Das Äthyl-schwefelrhodanid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Geruch und Reizwirkung lebhaft an das Methylarsinoxid erinnern. Die Beständigkeit der reinen Substanz ist gering; auch im Eisschrank beginnt schon $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Destillation die Zersetzung unter Abscheidung gelbroter Flocken, und schließlich bleibt eine gelbrote Masse übrig, die nach Äthyl-sulfiden riecht. Die ätherische Lösung ist wesentlich beständiger. Beim Erhitzen im Reagierrohr zersetzt sich das Äthyl-schwefelrhodanid ohne Verpuffung und ohne Rauchbildung.

Das Äthyl-schwefelrhodanid ist schwerer als Wasser und damit nicht mischbar. In der Kälte wird es von Wasser nur langsam angegriffen, in der Wärme rasch hydrolysiert; immerhin scheint auch die Geschwindigkeit der kalten Hydrolyse beträchtlich größer als bei den Aryl-schwefelrhodaniden. Alkohol löst unter Zersetzung (Rhodanwasserstoff-Bildung).

Trägt man ins Äthyl-schwefelrhodanid Eisenpulver ein, so bildet sich augenblicklich Eisenrhodanid, das sich mit tiefvioletter Farbe löst. Quecksilber dagegen bleibt blank. Analog verhalten sich Eisen und Quecksilber gegen das Schwefelrhodanür¹⁾ Natriummetall gibt eine schwache Gasentwicklung.

Phenyl-schwefelrhodanid, $C_6H_5.S.SCN$.

In üblicher Weise wurde eine ätherische Lösung von $\frac{1}{10}$ Mol Dihodan hergestellt. Zu dieser Lösung, welche gerührt und mit Eis gekühlt wurde, tropfte eine ätherische Lösung von $\frac{1}{20}$ Mol Thio-phenol. Bei der Umsetzung verschwand der Thio-phenol-Geruch und der ebenfalls unangenehme, stechende Geruch des Phenyl-schwefelrhodanids machte sich bemerkbar. Die er-

¹⁾ vergl. die zweitfolgende Abhandlung.

haltene Lösung wurde bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion mit Eiswasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbrotes Öl zurück, das sehr bald ähnliche Zersetzungerscheinungen zeigte wie das Äthyl-schwefelrhodanid. Es wurde in Gasolin gelöst, die Lösung von Verunreinigungen abfiltriert und in ein Kältemisch von Aceton und fester Kohlensäure gebracht. Dabei schied die konzentrierte Lösung zunächst ein gelbes Öl ab. Die Mutterlauge wurde abgegossen und stärker gekühlt; dabei fielen schöne farblose Krystalle aus. Das zuerst abgeschiedene Öl krystallisierte nunmehr auf Impfen ebenfalls. Die Krystallisation aus der (verdünnten) Mutterlauge war schneeweiss und wurde rasch abgesaugt. Bei Zimmertemperatur war sie wieder geschmolzen und zeigte die Reaktionen der Alkyl-schwefelrhodanide.

Da die Substanz nicht unzersetzt destillierbar und bei Zimmertemperatur flüssig ist, wird ihre Reindarstellung nur durch Ausfrieren, z. B. aus der verd. Gasolin-Lösung, möglich sein. Weil unsere diversen Kälteapparate ständig für die Arbeit über das Schwefelrhodanür gebraucht wurden, haben wir die weitere Untersuchung des Phenyl-schwefelrhodanids einstweilen aufgeschoben.

β -Naphthyl-schwefelrhodanid, $C_{10}H_7 \cdot S \cdot SCN$.

β -Thio-naphthol stellten wir durch Reduktion des Sulfochlorids mit Zinn und Salzsäure¹⁾ dar, weil die Methode von Zincke und Eismayer²⁾ keine befriedigenden Resultate gab. Wir arbeiteten nach der Gattermannschen³⁾ Thio-phenol-Vorschrift: 39 g konz. Salzsäure wurden mit 19 g granulierte Zinn unter Rückflußkühlung erhitzt; allmählich wurden 10 g β -Naphthalin-sulfochlorid eingetragen. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der größte Teil des Zinns gelöst war. Nach dem Erkalten wurde mit etwas konz. Salzsäure verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die getrocknete Lösung wurde im Kohlensäure-Strom eingedampft, der Rückstand mit warmer Lauge extrahiert. Das Mercaptan wurde aus der filtrierten alkalischen Lösung durch Salzsäure abgeschieden, abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 70% der Theorie.

Zur Bereitung des Rhodanids wurde in üblicher Weise aus 15 g Bleirhodanid und 2 ccm Brom in 80 ccm trockenem Äther eine Lösung von $\frac{4}{100}$ Mol Dirhodan hergestellt. Die Bleisalze wurden abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Zu dem Filtrat, welches turbiniert und mit Eis gekühlt wurde, tropfte eine Lösung von 3.2 g ($\frac{2}{100}$ Mol) β -Thio-naphthol in 50 ccm trockenem Äther langsam zu. Die gelbe klare Flüssigkeit wurde mit Eiswasser bis

1) Billeter, B. 8, 463 [1875]. 2) B. 51, 755 [1918].

3) Die Praxis des organischen Chemikers 14. Aufl., S. 269.

zum Verschwinden der Rhodan-Reaktion ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Die nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum verbliebene gelbliche Masse roch anfangs etwas stechend nach Rhodanwasserstoff. Nach mehrstündigem Verweilen im Vakuum-Exsiccator wurde die nun geruchlose, aber stärker gelbe Masse mit 150 ccm Gasolin bei 35° digeriert, wobei gelbe Verunreinigungen ungelöst blieben. Die filtrierte Lösung schied beim allmählichen Abkühlen auf -18° das reine β -Naphthyl-schwefelrhodanid aus.

Leicht gelbliche, kleine Krystalle, die von $63-64.5^{\circ}$ sintern und von $64.5-65^{\circ}$ (corr.) zu einer klaren gelben Flüssigkeit schmelzen; ist die Schmelze anfangs nicht klar, so enthält das Produkt Disulfid.

0.1800 g Sbst.: 0.4022 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.3248 g Sbst.: 18.9 ccm trockn. N (19° , 717 mm). — 0.1719 g Sbst.: 0.3660 g BaSO_4
 $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{NS}_2$ (217.25). Ber. C 60.79, H 3.25, N 6.45, S 29.51.
 Gef. » 60.93, » 3.28, » 6.42, » 29.24.

Das β -Naphthyl-schwefelrhodanid ist leidlich beständig. Beim Aufbewahren färbt es sich allmählich gelb; einige Wochen nach der Darstellung zeigte es eine Schmelzpunktsdepression von etwa 3° und gab in Gasolin eine leicht getrübte Lösung. Die Schmelze zersetzt sich beim Schmelzpunkt sehr rasch:

Gasolin löst in der Kälte mäßig, in der Wärme leicht. Die übrigen indifferenten organischen Lösungsmittel lösen sehr leicht. Wasser, welches nicht löst, greift in der Kälte kaum an, beim Kochen erfolgt allmählich Hydrolyse unter Rhodanwasserstoff-Bildung. Wesentlich rascher zersetzt Alkohol, wobei ebenfalls reichlich Rhodanwasserstoff auftritt.

Äthyl-phenyl-disulfid, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S.S.C}_6\text{H}_5$.

In der oben beschriebenen Weise und mit gleichen Mengen wurde eine ätherische Lösung von Äthyl-schwefelrhodanid bereitet. Zu der eisgekühlten Flüssigkeit wurde eine ätherische Lösung von 5 g Thio-phenol allmählich zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, vom Äther befreit und im Vakuum fraktioniert. Unter 14 mm Druck ging nach einem kleinen Vorlauf zwischen 123° und 126° das gemischte Disulfid über; der Rückstand enthielt etwas Diphenyldisulfid. Nochmalige Destillation lieferte 5.5 g reines Äthyl-phenyl-disulfid vom Sdp.₁₄ 123° (corr.). Farblose Flüssigkeit, von schwachem, unangenehmem Geruch. $d_4^{20.6} = 1.1119$.

0.1520 g Sbst.: 0.3146 g CO₂, 0.0797 g H₂O.
 $C_8H_{10}S_2$ (170.24). Ber. C 56.42, H 5.92.
 Gef. » 56.47, » 5.87

Äthyl- β -naphthyl-disulfid, C₂H₅.S.S.C₁₀H₇.

Eine ätherische Lösung von 2.17 g β -Naphthyl-schwefelrhodanid wurde mit einer ätherischen Lösung von 1.2 g Äthylmercaptan versetzt; die gelbe Rhodanid-Lösung wurde rasch farblos. Die Flüssigkeit wurde mit Wasser und verd. Lauge gewaschen und getrocknet. Nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum hinterblieb eine schwach bräunliche Flüssigkeit, die auch in Kältemischung nicht erstarre. Unter 2 mm Druck gingen bei 162° (unkorr.) 1.5 g (70% der Theorie) einer schwach gelblichen Flüssigkeit über, welche das gemischte Disulfid darstellt; Geruch nur schwach.

0.3890 g Sbst.: 0.9301 g CO₂, 0.1916 g H₂O.
 $C_{12}H_{12}S_2$ (220.28). Ber. C 65.40, H 5.49.
 Gef. » 65.23, » 5.51.

Phenyl- β -naphthyl-disulfid, C₆H₅.S.S.C₁₀H₇.

Zu einer Lösung von 1.75 g β -Naphthyl-schwefelrhodanid in 30 ccm Äther tropfte eine Mischung von 0.9 g Thio-phenol und 20 ccm Äther. Nach 1/2-stündigem Stehen wurde mit Wasser und verd. Lauge gewaschen. Die getrocknete Lösung hinterließ beim Eindunsten das gemischte Disulfid in annähernd berechneter Menge. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, farblose Krystallnadeln, Schmp. 75—76° (unkorr.).

0.1793 g Sbst.: 0.4722 g CO₂, 0.0718 g H₂O.
 $C_{16}H_{12}S_2$ (268.3). Ber. C 71.59, H 4.51.
 Gef. » 71.85, » 4.48.

In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Sehr leicht löslich in Ligroin, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff.