

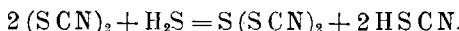
173. Hans Lecher und Max Wittwer: Schwefelrhodanid.

[Vorläufige Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. April 1922.)

In der voranstehenden Mitteilung haben wir gezeigt, daß ganz allgemein Mercaptane mit überschüssigem Rhodan unter Bildung von Alkyl-schwefelrhodaniden reagieren. Wir haben nicht gezögert, diese Reaktion auch auf den Schwefelwasserstoff zu übertragen.

Leitet man in eine ätherische Rhodan-Lösung trockenen Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich alsbald prächtige, perlmuttenglänzende Krystallblättchen ab. Diese Krystallisation ist das Rhodan-Analogon des Schwefelchlorids SCl_2 , das Schwefelrhodanid, welches nach der folgenden Gleichung gebildet wird:



Es wurde zwecks Ableitung der beträchtlichen Reaktionswärme mit Eiswasser gekühlt und außerdem für einen Rhodan-Überschuß gesorgt, da überschüssiger Schwefelwasserstoff wieder zersetzt. Die Krystalle wurden rasch abgesaugt, mit absol. Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum kurz getrocknet.

0.2234 g Sbst.: 0.1343 g CO_2 , 0.0028 g H_2O . — 0.2924 g Sbst.: 51.2 ccm trockn. N(21°, 703 mm). — 0.2853 g Sbst.: 1.3537 g BaSO_4 ; 0.1032 g Sbst.: 0.4868 g BaSO_4 .

$\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ (148.21). Ber. C 16.20, H 0.00, N 18.91, S 64.89.

Gef. » 16.40, » 0.14, » 18.81, » 65.17, 64.78.

Solange sich die Krystalle noch unter der Mutterlauge befanden, waren sie schneeweiß. Schon beim Filtrieren färben sie sich ganz leicht, während des Trocknens noch etwas mehr gelblich. Diese Färbungen röhren bereits von einer minimalen Zersetzung her. Beim Aufbewahren schreitet diese Zersetzung weiter fort, wobei die Substanz immer gelber wird. Erhitzt man einige Zehntelgramme der frischen Substanz im offenen Reagierrohr auf dem Wasserbade, so tritt bald Verfärbung und dann plötzliche Zersetzung unter Ausstoßung eines orangefarbenen Rauches ein; diese Erscheinung verläuft ebenso harmlos wie beim Schwefelrhodanid¹).

Das Schwefelrhodanid ist in Äther schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich. Wasser löst nicht, zersetzt in der Kälte allmählich, in der Hitze rasch unter Bildung von Rhodanwasser-

¹⁾ vergl. die folgende Mitteilung.

stoff; die Hydrolyse erfolgt leichter als beim Äthylschwefel-rhodanid. Alkohol löst leicht unter Zersetzung (reichlicher Rhodawasserstoff-Bildung).

Schüttelt man eine Benzol-Äther-Lösung mit Eisen-Pulver, so tritt zunächst keine Bildung von Eisenrhodanid ein; fügt man jedoch einen Tropfen Wasser zu, so entsteht eine tief violettrote Lösung von Rhodaneisen. Dieses Verhalten unterscheidet die Lösungen von Schwefelrhodanid und Schwefelrhodanür einerseits und Rhodan andererseits, welches in Lösung auch ohne Wasserzusatz mit Eisenpulver reagiert.

Die eingehende Untersuchung des Schwefelrhodanids und seiner Umsetzungen ist in Angriff genommen. Vermutlich wird dieses wohlkristallisierte Produkt bei vielen Reaktionen mit Vorteil an Stelle des nicht ganz einheitlichen Schwefeldichlorids verwendet werden; letzteres enthält ja im Gleichgewicht mit viel S Cl_2 ¹⁾ immer etwas S_2Cl_2 , Cl_2 und wohl auch S Cl_4 .

Wahrscheinlich hatte schon R. Schneider²⁾ das Schwefelrhodanid in Händen. Bei der Umsetzung von Cyansilber mit Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff erhielt er neben Chlorsilber zwei verschieden kristallisierte, farblose Verbindungen; die eine erwies sich als Cyan sulfid³⁾, die andere wurde als Cyantrisulfid angesprochen:



Während Schneider aus diesem Gemische das Cyan sulfid durch Sublimation leicht rein erhalten konnte, ist ihm die Isolierung des sehr veränderlichen Schwefelrhodanids nicht gelungen; die von ihm analysierten dunkelgelben Sublimations-Rückstände waren sicher nicht mehr Schwefelrhodanid, sondern bereits dessen Zersetzungprodukte. Übrigens unterschied auch Schneider selbst zwischen dem »farblosen Dreifach-Schwefelcyan« und der gelben »unlöslichen Modifikation«. Er beobachtete auch die Fumurations-Erscheinung der primären farblosen Substanz.

¹⁾ Ebenso wie Bergmann u. Bloch, B. 53, 977 [1920], halten auch wir die Existenz dieser Verbindung durch zahlreiche Umsetzungen und besonders durch die exakten Untersuchungen Beckmanns, Z. a. Ch. 51, 96 [1906], 55, 371 [1907]; Ph. Ch. 65, 289 [1909], für bewiesen.

²⁾ J. pr. [2] 32, 187 [1885].

³⁾ Von Lassaigne, A. ch. [2] 39, 197 [1828], bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Cyanquecksilber entdeckt.