

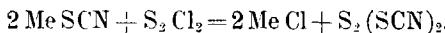
**174. Hans Lecher und Alfred Goebel: Schwefelrhodanür.**

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

(Eingegangen am 1. April 1922.)

**I. Darstellung der Lösungen.**

Die relative Beständigkeit der Alkyl-schwefelrhodanide hat uns ermutigt, auch das Rhodan-Analogon des Chlorschwefels,  $S_2Cl_2$ , das Schwefelrhodanür, darzustellen. Diese Verbindung bildet sich bei der Umsetzung von Metallrhodaniden mit Schwefelchlorür:



Der Eintritt und glatte Verlauf dieser Reaktion ist sehr abhängig von der Wahl des Metallrhodanids und des Lösungsmittels. Während Lecher und Simon<sup>1)</sup> das o-Nitrophenyl-schwefelchlorid leicht mit Rhodankalium zum Aryl-schwefelrhodanid umsetzen konnten, versagte das Kalium-thiocyanat beim Chlorschwefel. Dagegen erwiesen sich für dessen Umsetzung Rhodanblei und besonders Rhodanquecksilber als wirksam. Auch der Einfluß des Lösungsmittels machte sich in analoger Weise wie bei den wichtigen Versuchen Söderbäcks<sup>2)</sup> zur Rhodan-Darstellung geltend.

Wenn wir trotzdem zahlreiche Versuche zur Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen anstellen mußten, so lag dies daran, daß katalytisch wirkende Verunreinigungen unsere Umsetzung besonders stark beeinflußen. So war z. B. die Bildung des Rhodanschwefels zuerst bei einer ganzen Umsetzung von Bleirhodanid mit Schwefelchlorür in Äther beobachtet worden. Es ist uns aber nie mehr gelungen, den Versuch trotz äußerlich völlig gleicher Bedingungen zu reproduzieren. Manchmal blieb die Reaktion ganz aus, manchmal trat zwar Umsetzung, aber auch weitgehende Zersetzung ein.

Auf Grund dieser und anderer schlechter Erfahrungen mit Bleirhodanid benutzen wir für die Reaktion mit Schwefelchlorür nur mehr Quecksilberrhodanid. Bei dessen Anwendung gibt es keine »Versager«, und die Resultate sind immer streng reproduzierbar. Für die Herstellung von Rhodanschwefel-Lösungen empfehlen wir als Lösungsmittel Chloroform oder Tetrachlor-kohlenstoff, welche die Quecksilbersalze nicht lösen. Soll aber die Verbindung isoliert werden, so führen wir die Umsetzung in Schwefelkohlenstoff aus.

<sup>1)</sup> B. 54, 632 [1921].

<sup>2)</sup> A. 419, 228 [1919].

## II. Isolierung.

Kühlt man nämlich eine frisch bereitete Schwefelkohlenstoff-Lösung in einer Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure, so scheiden sich Öltröpfchen aus, die beim Reiben und stärkerem Kühlen alsbald krystallisieren. Man erhält schließlich eine reichliche Abscheidung farbloser Krystalle von Schwefelrhodanür. Andere Lösungsmittel erwiesen sich zur ersten Isolierung als ungeeignet<sup>1)</sup>.

Beim Filtrieren und Trocknen der auskrystallisierten Substanz war ihre große Löslichkeit bei steigender Temperatur, ihr tiefer Schmelzpunkt und ihre Empfindlichkeit gegen feuchte Luft zu berücksichtigen. Wir haben deshalb einen besonderen Apparat verwendet, der Krystallisieren, Absaugen und Hochvakuum-Trocknen bei tiefer Temperatur und unter praktisch völligem Luftausschluß gestattete. Um die Apparatur nicht zu komplizieren, haben wir auf das Auswaschen der Krystallisation verzichtet; dies war zulässig, wenn die Mutterlauge keinen anderen Stoff enthielt.

Bei den ersten Versuchen (»Methode 1«) wurde sogleich die Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff isoliert. Die Analyse der Schmelze gab zwar stimmende Schwefelwerte, doch rührte das gute Resultat nur von der Kompenstation zweier Fehlerquellen her: das leicht getrübte Öl enthielt nämlich noch geringe Mengen Schwefelkohlenstoff und Quecksilbersalz, welches leider in Schwefelkohlenstoff ein wenig löslich ist und in minimalen Mengen mit auskrystallisiert.

Daher wurde späterhin (»Methode 2«) die Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge von der ersten Krystallisation abgegossen, der Rhodanschwefel in absolutem Äther gelöst und neuerdings ausgefroren. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt, wobei sich allerdings die Ausbeute verringerte. Auf diese Weise wurde der Schwefelkohlenstoff<sup>2)</sup> durch den auch leichter flüchtigen Äther verdrängt und die Verunreinigung von Quecksilbersalz entfernt. Man konnte annehmen, daß nach diesem mehrfachen Umkrystallisieren die letzte Mutterlauge nur mehr Rhodanschwefel gelöst enthielt, und konnte daher unbedenklich auf das Auswaschen der Krystallisation verzichten. Die Analyse und der scharfe Schmelzpunkt bewiesen in der Tat, daß wir auf diese Weise reines Schwefelrhodanür erhalten hatten.

---

<sup>1)</sup> Äther löst reichlich Quecksilberchlorid, das sich beim Kühlen mit ausscheiden würde.

<sup>2)</sup> Eine Verunreinigung der Substanz durch Schwefelkohlenstoff mußte besonders gemieden werden, da die ausschlaggebende Schwefelbestimmung dadurch stark gefälscht würde.

Einfacher und ohne besondere Apparatur gelangt man zur flüssigen Substanz, indem man die ätherische Mutterlauge von der letzten Krystallisation abgießt und die Schmelze bei Zimmertemperatur im gewöhnlichen Vakuum vom Äther befreit (»Methode 3«). Man erhält so ein zwar klares, aber trotzdem nicht ganz unverändertes Produkt; denn seine ätherische Lösung scheidet nur mehr verschmierte Krystalle aus.

### III. Eigenschaften.

Der reine, aus Äther ausgefrorene Rhodanschwefel bildet farblose, mit der Lupe deutlich erkennbare Krystalle, die scharf bei  $-3.3^{\circ}$  (korr.) zu einer hellgelben, geruchlosen, viscosen Flüssigkeit schmelzen. Einige Zeit geschmolzen, ist das Schwefelrhodanür nur mehr schwer zur Krystallisation zu bringen. Kühlte man die Flüssigkeit ab, so erstarrt sie — wie viele viscose Schmelzen — allmählich zu einem gelben Glase; auch nach Impfen ist eine gute Krystallisation schwer zu erreichen. Es ist somit wahrscheinlich, daß die Schmelze bei Zimmertemperatur rasch eine äußerlich nicht sichtbare Veränderung erleidet.

Bewahrt man den flüssigen Rhodanschwefel in einem wohl verschlossenen Gefäß auf, so verändert er sich bald auch in wahrnehmbarer Weise; in der gelben Flüssigkeit bilden sich rote zersetzte Stellen und schließlich erstarrt alles zu einer unlöslichen, orangeroten, festen Masse, die lange feine Krystallnadeln enthält. Die Lebensdauer ist sehr verschieden und wird anscheinend auch durch Katalysatoren beeinflußt. Im Eisschrank beginnt die sichtbare Zersetzung nach etwa 2 Tagen.

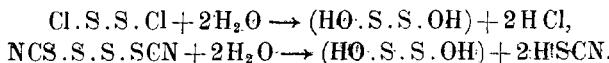
Erhitzt man den Rhodanschwefel im offenen Reagierglas auf dem Wasserbade, so färbt er sich dunkelgelb, dann rötlich, trübt sich und fulminiert plötzlich unter Ausstoßung einer orangeroten Rauchwolke. Einmal beobachteten wir die Fulmination auch ohne Erhitzen; es sollte in einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer von 1 ccm Inhalt die Dichte der flüssigen Substanz bestimmt werden. Kurz nach Einfüllen der frisch dargestellten Probe bildete sich eine rote Stelle, etwa 10 Min. später trat die Fulmination ein. Dabei blieb das Pyknometer unversehrt, woraus die Harmlosigkeit der Erscheinung zu ersehen ist.

Die Lösungen des Schwefelrhodanürs zeigen nicht die Reaktionen des freien Rhodans. Kupferrhodanür wird nicht geschwärzt. Eisen-Pulver wird von ätherischer oder mit Äther verdünnter Lösung nicht angegriffen; fügt man jedoch einen Tropfen Wasser oder Alkohol hinzu, so bildet sich eine tief permanganat-farbene Lösung von Rhodaneisen.

Der isolierte, flüssige Rhodanschwefel reagiert dagegen auch ohne Wasserzusatz mit Eisen-Pulver und löst das Eisenrhodanid rotviolett auf. Er läßt Quecksilber ganz blank und gibt mit Natrium zunächst eine ganz schwache Gasentwicklung, worauf bald Zersetzung folgt. Schwefel wird von ihm mäßig gelöst.

#### IV. Hydrolyse.

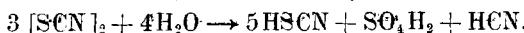
Die Zersetzung des Rhodanschwefels durch Wasser scheint nur in ihrer ersten Phase analog der Hydrolyse des Schwefelchlorürs zu verlaufen:



Bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel entstehen bekanntlich aus dem hypothetischen Zwischenprodukt  $\text{HO.S.S.OH}$  schließlich Schwefeloxid, Schwefel und Wasser. In unserem Falle dagegen scheinen die beiden Primärprodukte der Hydrolyse miteinander in Reaktion zu treten. Diese Umsetzung kommt dadurch zustande, daß der zwischen Brom- und Jodwasserstoff einzuordnende<sup>1)</sup> Rhodanwasserstoff als Reduktionsmittel wirkt; das Zwischenprodukt  $\text{S}_2(\text{OH})_2$ , dehydriert den Rhodanwasserstoff zu Rhodan und geht dabei in Schwefel über:



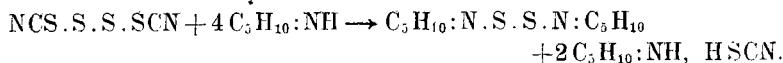
Rhodan wird dann weiter durch Wasser in der Weise zersetzt, wie es etwa gleichzeitig einerseits Bjerrum und Kirschner<sup>1)</sup>, andererseits Söderbäck<sup>1)</sup> festgestellt haben:



Die exakte, quantitative Untersuchung der Rhodanschwefel-Hydrolyse ist in Angriff genommen.

#### V. Umsetzung mit Piperidin und *N*-Dimethyl-anilin.

Mit Piperidin setzt sich das Schwefelrhodanür zu einem Disulfid, dem »Dithio-piperidin«<sup>3)</sup>, um:

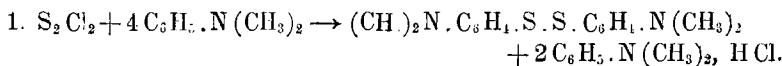


<sup>1)</sup> N. Bjerrum u. A. Kirschner, »Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan«, Kopenhagen, Host & Sohn, 1918; die interessante Studie ist auch in deutscher Sprache erschienen. — Söderbäck, A. 419, 217 [1919].

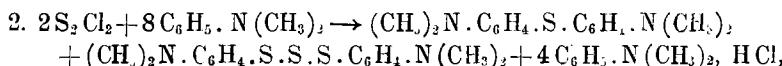
<sup>2)</sup> Man kommt natürlich zu dem gleichen Endresultat, wenn man annimmt, daß 1 Mol. HSCN zu »unter rhodaniger Säure« HO.SCN oxydiert wird. <sup>3)</sup> B. 28, 165 [1895].

Die analoge Umsetzung des Schwefelchlorürs haben Michaelis und Luxembourg<sup>1)</sup> durchgeführt. Unter den gleichen Versuchsbedingungen liefern Rhodan- und Chlorschwefel mäßige Ausbeuten gleicher Größenordnung, wie durch Parallelversuche festgestellt wurde.

Mit *N*-Dimethyl-anilin kuppelt das Schwefelchlorür nach Merz und Weith<sup>2)</sup> unter Bildung des Bis-[(dimethylamino)-4-phenyl]-disulfids:

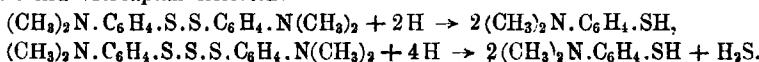


Diese Reaktion verläuft indes keineswegs glatt. Besonders wenn man von den Versuchsbedingungen ihrer Entdecker abweicht, macht sich oft störend eine zweite Reaktion bemerkbar, welche das entsprechende Monosulfid und Trisulfid liefert:



Man erhält dann ein unentwirrbares Gemisch von Mono-, Di- und Trisulfid.

Um die Ausbeuten an den drei Reaktionsprodukten einigermaßen ermitteln zu können, behalfen wir uns mit einer Methode, welche z. B. von Hinsberg<sup>3)</sup> zur Trennung einiger aromatischer Monosulfide und Trisulfide verwendet wurde. Wir reduzierten das Gemisch der drei Sulfide. Dabei blieb der Thioäther unverändert, während das Disulfid und das Trisulfid Mercaptan lieferten:



Das alkalilösliche Mercaptan konnte dann vom Thioäther getrennt und nach Oxydation als Disulfid zur Wägung gebracht werden. Aus der gefundenen Menge Monosulfid ließ sich die äquivalente Menge Trisulfid berechnen, so daß weiter festgestellt werden konnte, wieviel Mercaptan aus dem Trisulfid und wieviel aus dem Disulfid stammte.

Chlorschwefel setzte sich in Schwefelkohlenstoff mit *N*-Dimethyl-anilin derart um, daß von den isolierten Sulfiden rd.  $\frac{3}{4}$  Disulfid, rd.  $\frac{1}{4}$  Mono- + Trisulfid waren. Beim Rhodanschwefel verschob sich unter gleichen Bedingungen das Verhältnis zugunsten von Mono- und Trisulfid, die zusammen hier etwa  $\frac{2}{3}$  des Sulfidgemisches ausmachen, während nur ca.  $\frac{1}{3}$  Disulfid ist. Freier Schwefel wird in beiden Fällen nicht gebildet.

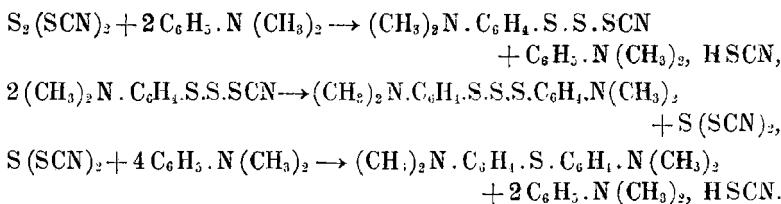
Beim Schwefelchlorür sind auch andere Fälle bekannt, in welchen es sich zu äquivalenten Mengen eines Mono- und Trisulfides

<sup>1)</sup> B. 28, 165 [1895].

<sup>2)</sup> B. 19, 1571 [1886].

<sup>3)</sup> B. 43, 1874 [1910].

umsetzt. Es sei hier nur an die Reaktion mit Cyansilber erinnert, welche in der voranstehenden Arbeit besprochen wurde. Der Verlauf solcher Umsetzungen kann in verschiedener Weise gedeutet werden; es ist z. B. denkbar, daß in der nachstehend skizzierten Weise das halbseitige Reaktionsprodukt rascher zersetzt wird als es weiter kuppelt:



Es sind aber auch andere plausible Erklärungen möglich.

Bereits aus den heute mitgeteilten Tatsachen geht hervor, daß der Rhodanschwefel eine Art Halogenschwefel zwischen Bromschwefel und dem umstrittenen Jodschwefel ist. Die Rhodangruppe behält auch dann ihren festen Zusammenhalt und ihre Halogennatur, wenn sie an der Gruppe — S.S — hängt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Zu I.: Darstellung der Lösungen.

*Reagenzien:* Das Schwefelchlorür wurde im Vakuum unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert und in einem Schlenkschen Kolben<sup>1)</sup> über größeren Bariumoxyd-Stücken aufbewahrt; die Ansätze des Kolbens waren zu langen Capillaren ausgezogen, die für Entnahme geöffnet und sofort wieder zugeschmolzen wurden.

Quecksilberrhodanid: Kahlbaum (gepulverte Sorte). — Bleirhodanid: Das Kahlbaumsche Salz schien besser zu reagieren als ein absolut reines, nach Hall<sup>2)</sup> dargestelltes Präparat.

Die Lösungsmittel waren rein und über Chlorcalcium, Äther und Hexan über Natriumdraht getrocknet.

*Übersicht über die Versuchsresultate:* Das Schwefelchlorür setzte sich prompt um mit: Quecksilberrhodanid in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, *synm.* Dichlor-äthylen<sup>3)</sup>; Bleirhodanid in Schwefelkohlenstoff, Chloroform<sup>3)</sup>, *symm.* Dichlor-äthylen<sup>3)</sup>, *symm.* Tetrachlor-äthan<sup>3)</sup>, Pentachlor-äthañ<sup>3)</sup>. Mit Bleirhodanid in Schwefelkohlenstoff haben wir bei der Umsetzung und besonders bei der Isolierung ungleichmäßige Resultate erhalten; bald schied das Filtrat von den Bleisalzen bei starker Abkühlung den krystallisierten Rhodanschwefel, bald nur Öl oder Schmieren aus.

<sup>1)</sup> B. 46, 2843 [1913].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 24, 570 [1902].

<sup>3)</sup> Vorversuch mit kleinen Mengen.

Umsetzung des Chlorschwefels, aber Ausscheidung des Schwefelrhodanürs und infolgedessen rasche Zersetzung trat ein in Hexan, in welchem Quecksilberrhodanid rasch, Bleirhodanid langsam reagieren.

In einem vereinzelten, nicht reproduzierbaren Versuche wurde glatte Umsetzung mit Bleirhodanid in Äther beobachtet<sup>1)</sup>.

Gar keine Reaktion trat ein: mit Blei-rhodanid in Tetrachlor-kohlenstoff<sup>2)</sup>; Kalium-rhodanid in Äther.

Wir beschreiben im Folgenden die drei bewährten Quecksilber-rhodanid-Methoden.

1. Quecksilberrhodanid-Schwefelkohlenstoff: Für die spätere Isolierung des Rhodanschwefels benutzen wir folgenden Ansatz: In eine Eis-gekühlte<sup>3)</sup> Lösung von 6.75 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Chlorschwefel in 35 ccm Schwefelkohlenstoff werden 20 g Quecksilberrhodanid eingetragen. Die Stöpselflasche wird dann 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt<sup>4)</sup>. Das Reaktionsprodukt wird dann filtriert, wobei man den Trichter auf den Rezipienten aufsetzt und mit einem Uhrglas bedeckt hält, da die Verdunstungskälte des Schwefelkohlenstoffs sonst Kondensation von Luftfeuchtigkeit bewirkt. Die Lösung enthält geringe Mengen Quecksilberchlorid, dessen Löslichkeit in reinem Schwefelkohlenstoff etwa  $\frac{1}{2}\%$  beträgt; Quecksilber-rhodanid ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

2. Quecksilberrhodanid-Tetrachlorkohlenstoff: Ansatz 4.5 g ( $\frac{1}{30}$  Mol.) Schwefelchlörür in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 15 g Quecksilberrhodanid. Nach 1-stündigem Schütteln wurden die Quecksilbersalze<sup>5)</sup>, abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet: 13.47 g (ber. 13.49 g). 0.2167 g des Salzgemisches gaben (nach Eindampfen mit Bromwasser und rauch. Salpetersäure) 0.1263 g BaSO<sub>4</sub>; 0.1979 g: 0.1047 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 4.68 g, bzw. 4.81 g unverändertem Hg(SCN)<sub>2</sub> im Salzrückstand. Danach waren 10.32 g, bzw. 10.16 g Hg(SCN)<sub>2</sub> (ber. 10.56 g) umgesetzt worden. Die Umsetzung in Tetrachlorkohlenstoff verläuft also praktisch quantitativ. Das Verfahren ist zur Herstellung von Lösungen geeignet; zur Isolierung des Rhodanschwefels taugt es nicht, da der Erstarrungspunkt des Chlorkohlenstoffs zu hoch (~ 22.6<sup>6)</sup>) liegt.

3. Quecksilberrhodanid-Chloroform: Ansatz 6.75 g ( $\frac{1}{20}$  Mol.) Chlorschwefel in 67 ccm Chloroform, 20 g Quecksilberrhodanid. Nach 1-stündigem Schütteln wurden die Quecksilbersalze abfiltriert und mit Chloroform gewaschen; trocken 17.5 g (ber. 17.74 g). 0.5071 g des Salzgemisches gaben 0.1858 g BaSO<sub>4</sub>, entspr. 4.35 g Hg(SCN)<sub>2</sub> im Salzrück-

<sup>1)</sup> 16.2 g Pb(SCN)<sub>2</sub> mit 6.75 g S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 67 ccm Äther 17 Stdn. geschüttelt; völlige Umsetzung ohne Zersetzung.

<sup>2)</sup> Vorversuch mit kleinen Mengen.

<sup>3)</sup> Die Reaktion mit Quecksilberrhodanid setzt gleich mit beträchtlicher Wärmetönung ein.

<sup>4)</sup> Beim Öffnen der Reaktionsgefäße beobachtet man einen ganz schwachen Überdruck und einen an nitrose Gase erinnernden Geruch, der von einer geringfügigen Verunreinigung herzurühren scheint; reines Schwefelrhodanür ist geruchlos.

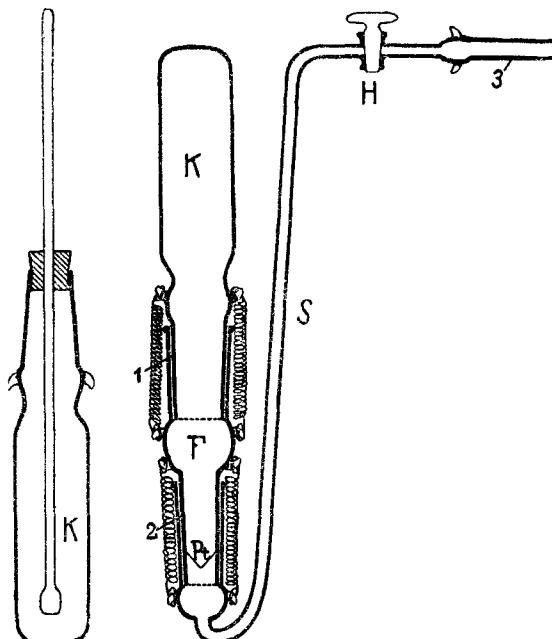
<sup>5)</sup> Enthielten bereits Spuren gelber Zersetzungsprodukte; daher die etwas zu hohen Schwefelwerte der Analysen.

stand. Somit hatten sich 15.65 g (ber. 15.84 g)  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  umgesetzt und auch in Chloroform war die Umsetzung quantitativ verlaufen. Die Chloroform-Lösung des Schwefelrhodanürs war frei von Quecksilber. Auch dieses Verfahren ist sehr geeignet zur Herstellung von Lösungen, aber nicht zur Isolierung des Schwefelrhodanürs, da auch Lösungen doppelter Konzentration, wie eben angegeben, beim Abkühlen nur sehr wenig ausscheiden und der Abkühlung durch den Erstarrungspunkt des Chloroforms ( $-63^\circ$ ) eine Grenze gesetzt ist.

### Zu II.: Isolierung.

Um Wiederholungen zu vermeiden, beschreiben wir zunächst unsere Manipulationen und Apparate für die Isolierung des kristallisierten Produkts.

Die Lösung befindet sich im Krystallisiergefäß K, welches mit einem Gummistopfen verschlossen ist, durch den ein unten breit gedrückter Glasstab gleitet. In einer Kältemischung aus Aceton und fester Kohlensäure scheidet sich alsbald Öl ab. Durch Reiben mit dem Glasstab erhält man die ersten Krystallkeime. Wenn sich die Krystalle vermehrt haben, nimmt man aus der Kältemischung bis zur Wiederaulösung der ölichen Partien. Bei neuerlicher Abkühlung scheiden sich nur mehr schöne farblose Krystalle aus. An der Wand haftende Krystallkrusten werden leicht entfernt, indem man das Gefäß mit der Hand etwas wärmt, wobei sie infolge partiellen Schmelzens abfallen. Vor dem Filtrieren soll sich in der möglichst kalten Flüssigkeit eine reichliche Menge eines lockeren Krystallpulvers befinden.



Während der Krystallisation hat man die anderen Teile des Apparates in einem zweiten Dewar-Gefäß vorgekühlt. F ist das Filtrierrohr zur Aufnahme der Substanz, die auf dem eingeklemmten Platinkonus Pt (ohne Filterpapier!) gesammelt wird. Das Saugrohr S dient zum Absaugen der Mutterlauge und zum Evakuieren. Sämtliche Teile sind durch tadellose, extrabreite Hochvakuumsschliffe, die mit wasserfreiem Lanolin gefettet werden, ineinander gepaßt. Spiralfedern sichern den Zusammenhalt der einzelnen Teile. Die Vorkühlung erstreckt sich nur bis an den Schliff 1, der dabei natürlich durch Gummistopfen mit Trockenrohr verschlossen ist.

Wenn die Krystallisation zum Filtrieren bereit ist, verbindet man Schliff 3 durch einen langen beweglichen Druckschlauch mit irgend einem fixierten Rezipienten, Trockenröhren und Wasserstrahlpumpe, schließt Hahn H und evakuiert. Dann setzt man auf das Krystallisiergefäß K möglichst rasch die umgekehrte Apparatur F + S. Hahn H wird geöffnet, die Krystallisation kräftig aufgeschüttelt und der ganze Apparat rasch gewendet. Die Mutterlauge wird durch das Rohr S allmählich in den Rezipienten gesaugt, die Krystalle sammeln sich im Filtrierrohr F. Sobald die klare Mutterlauge durch S abgelaufen ist, schließt man den Hahn H wieder und entfernt den Schlauch von Schliff 3.

Der Apparat wird nun wieder stabil in die Kältemischung gesetzt. An Schliff 3 wird ein Gefäß mit ausgeglühter Kokoskohle angeschlossen, welches ebenfalls in ein Dewar-Gefäß mit Aceton-Kohlensäure gehängt wird und zum Schutz der weiterhin angeschlossenen Gaedeschen Kapselpumpe dient.

Es wird dann Hochvakuum erzeugt, Hahn H wieder geöffnet und die Kältemischung, in welcher die Substanz hängt, allmählich auf  $-35$  bis  $-25^{\circ}$  gebracht und einige Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Da sich der Schmelzpunkt des Rhodanschwefels höher ergab als wir angenommen halten, wird man künftig ruhig auf etwa  $-10^{\circ}$  gehen und so rascher trocknen können.

Ist das Trocknen beendet, so wird Hahn H geschlossen, auf Schliff 3 ein Phosphorpentoxyd-Rohr gesetzt und die Apparatur langsam mit Luft gefüllt. Dann wird Schliff 1 geöffnet, K abgenommen und F dort mit Gummistopfen und Trockenrohr verschlossen. Schließlich wird Schliff 2 geöffnet, rasch entfettet und in den Schliff eines tarirten Fläschchens gesetzt. Der Rhodanschwefel schmilzt dann herunter.

1. Methode: Der Rhodanschwefel wurde aus der nach I, 1 bereiteten Schwefelkohlenstoff-Lösung ausgefroren und ohne weitere Reinigung in der beschriebenen Weise isoliert. Ausbeute 6 g statt 9 g. Das hellgelbe Öl war leicht getrübt und enthielt Spuren von Quecksilbersalz und Schwefelkohlenstoff.

0.4060 g Sbst.: 2.0875 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3416 g Sbst.: 1.7602 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1787 g Sbst.: 0.9242 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. S 71.14. Gef. S 70.61, 70.77, 71.03.

2. Methode: Die Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde aus 25 g Quecksilberrhodanid, 8.5 g Schwefelchlorür und 43 ccm Schwefelkohlenstoff bereitet. Nachdem die Substanz aus Schwefelkohlenstoff ausgefroren war, wurde der Gummistopfen des Krystallisiergefäßes K geöffnet, die Mutterlauge rasch abgegossen und absol.

Äther eingefüllt. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur löste sich die Krystallisation in Äther auf. Dann wurde aus der ätherischen Lösung ausgefroren, die Mutterlauge wieder abdekantiert u. s. f. Im ganzen wurde so 2—3-mal aus Äther umkrystallisiert. (In einem besonderen Versuch haben wir uns überzeugt, daß dann aller Schwefelkohlenstoff und alles Quecksilbersalz entfernt sind. Die letzte ätherische Mutterlauge gab mit Triäthyl-phosphin keine Reaktion und auch der isolierte Rhodanschwefel gab beim Erhitzen bis nahe zur Fulmination an vorgelegte ätherische Triäthylphosphin-Lösung keinen Schwefelkohlenstoff ab.) Die aus Äther krystallisierte Substanz wurde endlich in der beschriebenen Weise isoliert und stellt den reinen Rhodanschwefel dar. Die Schmelze ist völlig klar.

0.3960 g Sbst.: 2.0117 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2311 g Sbst.: 1.1925 g BaSO<sub>4</sub>.  
 $C_2N_2S_4$  (180.27). Ber. S 71.14. Gef. S 70.81, 70.87.

Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde bei einem besonderen Versuch nach dem Trocknen der Substanz in Schliff 1 ein Gummistopfen mit geeichtem Pentan-Thermometer gebracht. Dann wurde Schliff 2 gelöst und mit Korkstopfen<sup>1)</sup> verschlossen. Zur Erwärmung diente die Zimmerluft. Sobald sich um die Thermometerkugel eine breite Masse gebildet hatte, erfolgte scharfe Einstellung auf —3.3° (corr.) bis zum völligen Schmelzen.

3. Methode: Es wurde zunächst genau wie sub 2) verfahren. Die letzte ätherische Mutterlauge wurde aber abgegossen, der Rückstand geschmolzen und in einen Fraktionierkolben mit Capillare gebracht. Im Vakuum der Wasserstrahlpumpe wurde der gelöste Äther entfernt. Der Kolben befand sich in einem Bad von ca. 25°, der Inhalt war durch zahlreiche Trockenrohre geschützt. Das Öl trübe sich vorübergehend durch Ätherausscheidung und wurde dann wieder klar. Ausbeute aus 2 mal 8.5 g Schwefelchlorür nur 6.5—7.5 g (statt 22.7 g).

Bei einer Stickstoffbestimmung (Dumas) im feuchten Rohr gaben 0.1225 g Sbst.: 17.2 ccm trocken. N (18°, 720 mm). — Ferner 0.3313 g Sbst.: 1.7138 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3336 g Sbst.: 1.7215 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2168 g Sbst.: 1.1189 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. N 15.54, S 71.14.  
 Gef. » 15.60, » 71.05, 70.87, 70.88.

Das auf diese Weise hergestellte Produkt war weder durch Abkühlen und Impfen, noch durch Ansäuern seiner Äther- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung gut zum Krystallisieren zu bringen.

#### Zu V.: Umsetzung mit Piperidin.

In der unter I, 2.) beschriebenen Weise wurde eine Lösung von  $\frac{1}{30}$  Mol. Rhodanschwefel in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff her-

<sup>1)</sup> Wegen des luftdichten Verschlusses am oberen Schliff (1) passiert die Schmelze nicht den Platinkonus.

gestellt. Wir filtrierten in einen Tropftrichter und wuschen die Quecksilbersalze mit Tetrachlorkohlenstoff nach. Diese Lösung tropften wir dann zu einer turbinierten, Eis-gekühlten Mischung von 11.33 g reinstem Piperidin ( $\frac{1}{30}$  Mole) mit ca. 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff.

Das abgeschiedene Piperidinrhodanid,  $C_6H_{11}N \cdot HSCN$ , (8.21 g) wurde aus Alkohol unter Tierkohlezusatz umkristallisiert. Farblose Blättchen, Schmp.  $95^\circ$  (unkorr.).

0.1293 g Sbst.: 0.2060 g  $BaSO_4$ .

$C_6H_{12}N_2S$  (144.21). Ber. S 22.22. Gef. S 21.89.

Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Wird durch alkalische Bleiösung nicht entschwefelt und gibt andererseits Rhodanreaktion mit Eisenchlorid<sup>1)</sup>.

Die vom Piperidinrhodanid abgesaugte Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde unter verminderter Druck eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes, widerlich riechendes Öl, das von Krystallen durchsetzt war. Anreiben mit Alkohol lieferte farblos kryallisiertes, reines »N,N'-Dithio-piperidin«,  $C_6H_{10}N \cdot S \cdot S \cdot NC_6H_{10}$ , 2.17 g (statt 7.75 g). Zur Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.  $64-64.5^\circ$  (unkorr.), Mischprobe mit dem nach Michaelis und Luxembourg<sup>2)</sup> dargestellten Produkt ebenso.

0.2059 g Sbst.: 0.3915 g  $CO_2$ , 0.1541 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{20}N_2S_2$  (232.35). Ber. C 51.67, II 8.68.

Gef. » 51.87, » 8.37.

Das Dithio-piperidin lässt sich im Vakuum unzersetzt destillieren; Sdp.<sub>11</sub>  $160-161^\circ$  (unkorr.). Es ist in den üblichen organischen Solvenzien sehr leicht löslich, nur kalter Methyl- und Äthylalkohol lösen mäßig.

Aus der alkoholischen Mutterlauge der 2.17 g Dithio-piperidin waren keine krystallisierten Produkte mehr herauszuholen. Bei dem Versuch einer Vakuumdestillation trat völlige Zersetzung ein. Zweifellos enthielt die alkoholische Mutterlauge noch beträchtliche Mengen des Disulfids, das sich aber wegen seiner großen Löslichkeit nicht von den begleitenden Verunreinigungen trennen lässt.

Um festzustellen, ob Chlorschwefel mit Piperidin eine bessere Disulfid-Ausbeute liefert, haben wir unter gleichen Versuchsbedingungen und mit gleichen molekularen Mengen Schwefelchlorür mit Piperidin in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt. Pipe-

<sup>1)</sup> Wir erwähnen dies besonders, weil W. Gebhardt, B. 17, 3041 [1884], durch Eindampfen einer Lösung von Rhodankalium und Piperidinsulfat Piperidyl-thioharnstoff vom Schmp.  $92^\circ$  erhalten haben will. Diese Verbindung wird indes schon in Beilsteins Handbuch (3. Aufl., IV, 4) als Piperidin-rhodanid registriert.

<sup>2)</sup> B. 28, 165 [1895].

ridin-Chlorhydrat wurde in berechneter Menge, Dithiopiperidin wurden 3.1 g erhalten; also etwas mehr als mit Rhodanschwefel, aber auch weit unter der berechneten Ausbeute.

### Kupplung mit *N*-Dimethyl-anilin.

Das als Vergleichsobjekt dienende Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-monosulfid wurde nach Holzmann<sup>1)</sup> durch Kuppeln von Schwefeldichlorid mit Dimethyl-anilin bereitet. Zur Erlangung eines ganz reinen, farblosen Präparates erwies sich Destillation im Vakuum nötig; Sdp.<sub>12</sub> 267° (unkorr.), Schmp. 126° (unkorr.). Die Substanz zeigt eine sehr charakteristische Reaktion mit verd. Salpetersäure, wenn diese Spuren salpetriger Säure enthält: zunächst erfolgt farblose Auflösung, aber die Lösung färbt sich alsbald zunehmend blau und wird schließlich tief-dunkelblau; dann wird die Farbe allmählich grün und reingelb; die klare gelbe Lösung trübt sich dann blitzartig. Diese Erscheinungen verlaufen in 1–2 Min. und sollen gelegentlich untersucht werden.

Das zu Vergleichszwecken dienende Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-disulfid wurde nach Merz und Weith<sup>2)</sup> dargestellt; nach dem Abdestillieren des überschüssigen Dimethyl-anilins mit Wasserdampf krystallisieren wir zuerst aus einem Gemisch gleicher Volumteile Aceton und Eisessig, dann aus einem Gemisch von 1 Volumteil Benzol mit 2 Volumteilen Alkohol um.

Das Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-trisulfid ist unbekannt.

1. Trennungsmethode: Das Gemisch der Sulfide wird mit Eisessig und Zinkstaub erhitzt, wobei rasch eine farblose Lösung entsteht. Die filtrierte Flüssigkeit wird unter Kühlung mit Lauge versetzt, wobei das Zink als Zinkat und das Mercaptid als Mercaptid gelöst bleiben; ungelöst bleibt der unreduzierte Thioäther und Zinksulfid. Man schüttelt die Lösung mit Kieselgur durch, saugt sofort ab und wäscht mit Lauge nach. Aus dem Rückstand extrahiert man das Monosulfid mit warmem Äther; es wird gleich ziemlich rein erhalten und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharfen Schmp. und richtige Mischprobe. — Das alkalische Filtrat vom Monosulfid wird mit Eisessig sauer gemacht und ausgeäthert. Der Äther-Extrakt wird eingedampft, der Mercaptan-Rückstand zwecks Oxydation in konz. Schwefelsäure gelöst, die Disulfid-Base durch Eis und Lauge gefällt und in Äther aufgenommen; man erhält aus der Ätherlösung fast reines Disulfid, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol scharfen Schmp. und richtige Mischprobe zeigt.

Bei den zahlreichen Manipulationen sind natürlich Verluste nicht ganz zu vermeiden. Bei einem Vorversuch gab ein Gemisch von je 1 g reinem Mono- und Disulfid nach obiger Methode getrennt 0.9 g Monosulfid und 0.85 g Disulfid (vor dem Umkrystallisieren aus Alkohol).

2. Schwefelchlorür und *N*-Dimethyl-anilin in Schwefelkohlenstoff: Wir ließen eine Lösung von  $\frac{1}{10}$  Mol Schwefelchlorür in 50 ccm Schwefelkohlenstoff in eine Mischung von  $\frac{5}{10}$  Mol Dimethyl-anilin und 125 ccm Schwefelkohlenstoff tropfen,

<sup>1)</sup> B. 20, 1640 [1887].

<sup>2)</sup> B. 19, 1571 [1886].

welche gerührt und mit Eis gekühlt wurde. Die Flüssigkeit färbte sich orange, während ein gelber Niederschlag ausfiel. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salzsäure versetzt, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgetrieben; es resultierte eine klare salzaure Lösung, woraus sich die Abwesenheit von Schwefel ergab. Dann wurde ammoniakalisch gemacht und das überschüssige Dimethyl-anilin mit Wasserdampf abgetrieben.

Das verbliebene Sulfidgemisch wog 5.70 g (ber. 7.61 g) und wurde in der oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Dabei erhielten wir 0.60 g Monosulfid und 3.95 g Disulfid. Wenn man annimmt, daß von den 3.95 g Disulfid die dem Monosulfid äquivalente Menge (0.67 g) aus dem Trisulfid über das Mercaptan entstanden, so verteilt sich die Ausbeute in folgender Weise:

Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-mono-sulfid	0.60 g
»   di-      »    3.28 »	
»   tri-      »    0.74 »	

3. Rhodanschwefel und *N*-Dimethyl-anilin in Schwefelkohlenstoff: Aus 10 g Quecksilberrhodanid, 3.4 g Schwefelchlorür und 25 ccm Schwefelkohlenstoff wurde eine Lösung von  $\frac{1}{40}$  Mol Schwefelrhodanür bereitet. Die abfiltrierten Quecksilbersalze wurden mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff nachgewaschen. Die erhaltene Lösung tropfte zu einer Mischung von  $\frac{5}{10}$  Mol Dimethyl-anilin und 75 ccm Schwefelkohlenstoff, welche gerührt und mit Eis-Kochsalz gekühlt wurde. Verlauf der Reaktion und Aufarbeitung wie beim Chlorschwefel-Versuch.

Aus dem erhaltenen Sulfidgemisch (6.62 g statt 7.61 g) erhielten wir 1.60 g Monosulfid und 3.75 g Disulfid. Unter der Annahme, daß von den 3.75 g Disulfid die dem Monosulfid äquivalente Menge, nämlich 1.79 g, aus dem Trisulfid über das Mercaptan entstanden, berechnen sich:

Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-mono-sulfid	1.60 g
»   di-      »    1.96 »	
»   tri-      »    1.98 »	