

156. Hans Lecher, Max Wittwer und Walter Speer: Über die Amide der unterrhodanigen Säure.

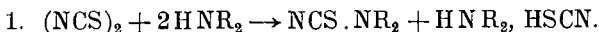
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 23. März 1923.)

I. Die Rhodan-amine.

Als »unterrhodanige Säure« bezeichneten Bjerrum und Kirschner¹⁾ die hypothetische Rhodanverbindung NCS.OH ; ihre Amide NCS.NR_2 entsprechen also den in großer Zahl bekannten Amidinen der anderen unterhalogenigen Säuren. Es war zu hoffen, daß man derartige Rhodan-amine fassen und mit ihnen die ersten direkten Derivate der unterrhodanigen Säure in die Hand bekommen könne. Man sieht — vielleicht gangbare — Wege von den Rhodan-aminen zu Salzen dieses Rhodan-hydroxyds, NCS.OMe , und des Rhodan-hydrosulfids, NCS.SMe , zum Rhodansenföhl, NCS.N:C:S , und zum Thio-hydroxylamin, HS.NH_2 , bzw. zu seinen *N*-Alkyl-Derivaten. Besonders die letzteren Möglichkeiten bestimmten uns zu dieser Untersuchung, über deren Anfang wir im Folgenden berichten.

Bereits Söderbäck²⁾ hat die Einwirkung von Ammoniak und aliphatischen Aminen auf Rhodan untersucht, jedoch unerquickliche Produkte erhalten und die Umsetzungen nicht weiter verfolgt. Eine kleine Änderung seiner Versuchsbedingungen führte uns zum Ziel: man darf das Ammoniak oder Amin nicht in die Rhodan-Lösung einleiten, also auf überschüssiges Rhodan einwirken, sondern man muß umgekehrt die Rhodan-Lösung zu überschüssigem Ammoniak oder Amin fließen lassen. Dann verläuft die Umsetzung glatt nach dem Schema:



Gefärbte Nebenprodukte treten nicht auf.

Aus Rhodan und Diäthylamin erhält man so das Diäthylamid der unterrhodanigen Säure $\text{NCS.N(C}_2\text{H}_5)_2$, ein angenehm riechendes Öl, welches im Hochvakuum destilliert werden kann.

Aus Ammoniak und Rhodan in Äther erhält man leicht eine farblose Lösung, welche zweifellos das Amid der unterrhodanigen Säure NCS.NH_2 enthält. Dieses Rhodan-amin, welches dem Raschigschen Chloramin³⁾ entspricht, konnte nur als Rohprodukt isoliert werden. Es verbleibt beim Eindampfen seiner ätherischen Lösung im Hochvakuum bei tiefer Temperatur als farbloses Öl, welches wie Formaldehyd riecht. Wenig über 0° verpufft es bereits spontan, unter 0° reicht die Tension für eine Destillation — auch im besten Hochvakuum — nicht aus. Die Eigenschaften der interessanten Verbindung lassen sich aber an ihrer relativ beständigen ätherischen Lösung studieren, und ihre Zersetzung durch Säuren ermöglichte eine indirekte Bestimmung der Zusammensetzung.

II. Die saure Hydrolyse der Rhodan-amine und des Rhodans.

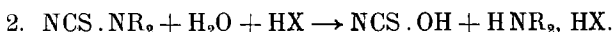
Durch Säuren werden die Amide der unterrhodanigen Säure rasch zersetzt. Bringt man Diäthyl-rhodan-amin oder eine Lösung von Rhodan-

¹⁾ »Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan«, Kopenhagen 1918, S. 11.

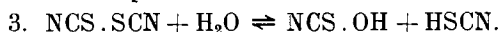
²⁾ A. 419, 270 [1919].

³⁾ Ch. Z. 31, 926 [1907]; Z. Ang. 20, 2065 [1907]; B. 40, 4586 [1907].

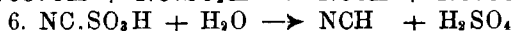
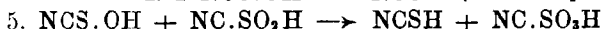
amin auf angesäuertes Jodkalium-Stärke-Papier, so tritt sofort intensive Bläuung ein. Jedenfalls entsteht neben dem Diäthylammonium- oder Ammonium-Salz in der ersten Phase der sauren Hydrolyse unter-rhodanige Säure:



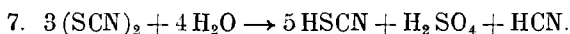
Intermediäres Entstehen von unterrhodaniger Säure nehmen Bjerrum und Kirschner, sowie Söderbäck⁴⁾ auch bei der Zersetzung des Rhodans durch Wasser an, welche also in ihrer ersten, reversiblen Stufe der Hydrolyse des Chlors entspricht:



Die unterrhodanige Säure ist aber nicht beständig. Nach Bjerrum und Kirschner disproportioniert sie sich ziemlich rasch zu Rhodanwasserstoff und »rhodaniger Säure«, welche dann momentan mit einem weiteren Molekül unterrhodaniger Säure Rhodanwasserstoff und »Rhodansäure« liefert; letztere wird dann gleich zu Blausäure und Schwefelsäure hydrolysiert:



Auf diesem Wege kommen Bjerrum und Kirschner zu der auch von Söderbäck angegebenen Bruttogleichung für die Zersetzung des Rhodans durch Wasser:

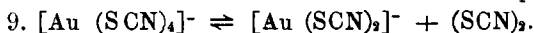


Wenn nun als erstes Produkt der sauren Hydrolyse von Rhodan-aminen unterrhodanige Säure auftritt, so muß sich diese Verbindung gleichartig wie bei der Hydrolyse des Rhodans weiter verändern. Man gelangt dann zu folgender Bruttogleichung für die Zersetzung der Rhodan-amine durch Säuren:



Tatsächlich liefert Diäthyl-rhodan-amin bei der Umsetzung mit wäßrigen Säuren den ganzen Aminrest als Diäthylamin-Salz, $\frac{2}{3}$ der Rhodangruppen als Rhodanwasserstoff, auch Schwefelsäure und Blausäure treten reichlich auf. Aber die Menge der Schwefelsäure bleibt ein wenig, die des Cyanwasserstoffs sehr beträchtlich hinter dem errechneten Wert zurück. Wir haben deshalb zum Vergleich auch die Zersetzung des Rhodans durch Wasser durchgeführt und haben dabei das gleiche Manko an Schwefelsäure und Blausäure gefunden.

Die Hydrolyse des freien Rhodans ist von Söderbäck nur qualitativ untersucht worden. Bjerrum und Kirschner⁵⁾ haben nicht mit Lösungen des — damals noch unbekannten — freien Rhodans gearbeitet, sondern sie beobachteten und untersuchten Bildung und Zersetzung des Rhodans bei der »Autoreduktion« des Auri-rhodanid-Komplexes:



Unter diesen Bedingungen und in großer Verdünnung erhielten sie die nach ihrer Zersetzungsgleichung berechnete Menge Schwefelsäure und fanden auch die Acidität der resultierenden Lösungen im Einklang mit der Theorie.

⁴⁾ a. a. O., S. 293.

⁵⁾ a. a. O., S. 48.

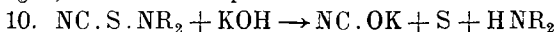
Unsere Versuche, bei denen freies Rhodan in Chloroform-Lösung durch Schütteln mit Wasser zersetzt wurde, ergaben, daß unter unseren Bedingungen ein gewisser kleiner Teil der unterrhdanigen Säure nicht der Zersetzungsgleichung von Bjerrum und Kirschner bzw. Söderbäck folgt, sondern andersartig verändert werden muß.

Die saure Hydrolyse des in Äther gelösten Rhodan-amins lieferte die Zersetzungsprodukte (Ammoniumsalz, Rhodanwasserstoff, Schwefelsäure, Blausäure) in analogem Verhältnis wie die Zersetzung des isolierten und analysierten Diäthylderivats durch Säuren; dadurch ist auch die Zusammensetzung des Rhodan-amins bewiesen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die saure Hydrolyse der Rhodan-amine in der Hauptsache zunächst Ammoniumsalz und unterrhdanige Säure, aus dieser dann weiter Rhodanwasserstoff, Schwefelsäure und Blausäure liefert. Daß ein kleiner Teil der unterrhdanigen Säure in anderer Richtung zersetzt wird, wurde bereits erwähnt; daß auch die erste Phase der sauren Hydrolyse zu einem kleinen Teil einen anderen Weg geht, wird bei der alkalischen Spaltung noch besprochen werden.

III. Die alkalische Hydrolyse der Rhodan-amine und des Rhodans.

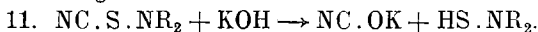
Gegen Wasser und wäßriges Ammoniak ist das Diäthyl-rhodan-amin recht beständig. Durch Alkalilauge wird es langsamer als durch Säuren zersetzt. Diese alkalische Hydrolyse verläuft grundverschieden von der sauren: es entsteht weder Blausäure, noch Schwefelsäure, noch Rhodanwasserstoff. Dagegen erhält man Cyanat, Schwefel und Amin in solchen Mengen, daß die Hauptreaktion nach der Gleichung



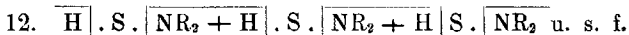
erfolgt sein muß.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die erste Aufspaltung auch hier zwischen S und N oder aber zwischen C und S erfolgt. Im ersten Falle würde zunächst — wie bei der sauren Hydrolyse — Amin und unterrhdanige Säure entstehen, und diese müßte sich dann in alkalischem Medium in Cyanat und Schwefel zersetzen. Diese Möglichkeit wird durch unsere Feststellung ausgeschlossen, daß die Zersetzung des Rhodans durch wäßriges Alkali in der Hauptsache gleichartig verläuft wie seine Hydrolyse durch Wasser.

Es bleibt somit nur die zweite Möglichkeit, daß die Primärreaktion zwischen C und S angreift:

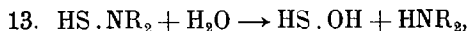


In erster Phase muß also das *N*-Diäthylderivat des Thio-hydroxylamins auftreten. Die zweite Phase darf man sich wohl nicht als ein Herausbrechen atomaren Schwefels aus dem Thio-hydroxylamin vorstellen. Entweder reagieren mehrere Moleküle sukzessive miteinander unter Amin-Abspaltung nach dem Schema:

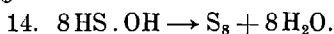


Oder es tritt nochmals Hydrolyse ein, welche neben dem Amin die labile Verbindung $\text{HS.OH}^6)$ liefert:

⁶⁾ Beiträge zur Kenntnis dieser hypothetischen Verbindung: E. Fromm und J. de Seixas Palma, B. 39, 3322 [1906]; E. Fromm, B. 41, 3397 [1908]; A. Gutmann, B. 41, 3353 [1908], 49, 952 [1916]; E. Heinze, J. pr. [2] 99, 109 [1919]; F. Foerster und A. Hornig, Z. a. Ch. 125, 86 [1922].



worauf sich mehrere Moleküle HS.OH zu molekularem Schwefel kondensieren, z. B. bei Bildung von α -Schwefel nach



Aus beiden Deutungen ergibt sich, daß die Thio-hydroxylamine aufzufassen sind als Amide der Verbindung HS.OH, des Stammkörpers der organischen Sulfensäuren RS.OH. Amide dieser Sulfensäuren, also S-Alkyl-thiohydroxylamine, liegen in den Alkyl-schwefel-amiden R.S.NR₂ von Zincke⁷⁾, Vorländer⁸⁾, Fries⁹⁾, Binz¹⁰⁾ und Mitarbeitern vor; diese Verbindungen sind beständig und relativ schwer zu hydrolysieren. An der Unbeständigkeit des Thio-hydroxylamins und seiner N-Alkyl-Derivate scheint also das H-Atom am Schwefel schuld zu haben, und ihre Zersetzung dürfte im Sinne des Schemas 12 erfolgen.

Das Rhodan-amin wird beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Lauge prinzipiell gleichartig zersetzt wie sein isoliertes Diäthyl-derivat durch Lauge. Wir erhielten dabei aber den Schwefel zum großen Teil in Form von Polysulfid und Thiosulfat, die bei der alkalischen Hydrolyse der Diäthylverbindung nicht auftraten. Der Grund hierfür wurde darin gefunden, daß Schwefel zwar mit kalter verd. Lauge allein nicht reagiert, wohl aber bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie Äther, welches denselben in molekular-disperse Form bringt; es bildet sich dann reichlich Thiosulfat und Polysulfid schon bei Zimmertemperatur. Die alkalische Hydrolyse des Rhodan-amins ist wohl die erste Reaktion, bei welcher das vorübergehende Auftreten von Thio-hydroxylamin¹¹⁾ feststeht.

Wahrscheinlich verläuft auch die saure Hydrolyse der Rhodan-amine zu einem geringen Betrage nach dem Schema der alkalischen Spaltung. Denn man findet nach der Zersetzung durch Säuren Kohlensäure neben einem äquivalenten Plus an Ammoniumsalz, was wohl auf die primäre Bildung von Cyansäure schließen läßt.

Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brünig sind wir für Überlassung von Aminen zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

1. Rhodan-amin.

Darstellung der ätherischen Lösung: Eine Rhodan-Lösung aus 15 g Bleirhodanid und 2 ccm Brom in 75 ccm absol. Äther wird unter Kühlung zu 40 ccm wasserfreiem Äther getropft, durch den ein lebhafter Strom von trockenem Ammoniakgas geleitet wird. Jeder einfallende Tropfen erzeugt einen weißen Niederschlag von Ammoniumrhodanid, das aber

⁷⁾ A. 391, 57 [1912], 400, 1 [1913], 406, 103 [1914], 416, 86 [1918]; B. 51, 751 [1918].

⁸⁾ B. 52, 419 [1919]. ⁹⁾ B. 52, 2170 [1919].

¹⁰⁾ B. 53, 2017 [1920]; Binz und Holzapfel betonen bereits die Auffassung der S-Alkyl- und S-Acyl-Derivate von Thio-hydroxylaminen als Kondensationsprodukte von RS.OH mit R.NH₂, d. h. eben als Amide von RS.OH. Hier und B. 54, 178 [1921] Literatur über heterocyclische Derivate des Thio-hydroxylamins; vergl. besonders auch M. Busch, B. 29, 2127 [1896].

¹¹⁾ Vorländer und Mittag beobachteten bei der Einwirkung von alkoholischem Silbernitrat auf Triphenylmethyl-schwefelamide veränderliche Silberverbindungen, in denen möglicherweise Silbersalze von Thio-hydroxylaminen vorliegen, B. 52, 419 [1919].

schließlich mit dem überschüssigen Ammoniak eine flüssige Phase unter der Äther-Schicht bildet. Die abgetrennte Äther-Lösung wird im Wasserstrahl-Vakuum unter Feuchtigkeitsausschluß vom überschüssigen Ammoniak befreit. Hierbei scheidet sich nochmals Ammoniumrhodanid aus, das durch Filtration entfernt wird. Die so erhaltene ätherische Lösung des Rhodanamins ist völlig farblos und relativ beständig.

Versuche zur Isolierung: Nachdem festgestellt worden war, daß nach Abdestillieren des Äthers unter Atmosphärendruck sofort Verpuffung eintrat, wurde der Äther aus der mit Eis-Kochsalz sorgfältig gekühlten Lösung im Hochvakuum abgesaugt. Auch hierbei konnte eine Zersetzung erst völlig vermieden werden, als die Capillare mit trockenem Ammoniak gespeist wurde und der Fraktionierkolben bis hinauf an den Stopfen in die Kältemischung eingebettet war. Nach völliger Entfernung des Äthers hinterblieb bei günstig verlaufenen Versuchen ein farbloses, charakteristisch nach Formaldehyd riechendes Öl, welches zweifellos überwiegend aus Rhodanamin bestand. Sobald die Temperatur dieser Flüssigkeit über 0° steigt, färbt sie sich rot und verpufft alsbald harmlos unter Ausstoßung einer mächtigen orangefarbenen Rauchwolke.

Die Tension des Rhodanamins reicht leider nicht aus, um im besten Vakuum der Gaedeschen Kapselpumpe unter 0° zu destillieren. Seine geringere Dampfspannung gegenüber der des Diäthylrhodanamins erklärt sich aus der bekannten Regel, daß Säureamide höher siedend als ihre N-Alkylderivate.

Verjagt man aus der ätherischen Lösung das Lösungsmittel durch einen lebhaften Ammoniak-Strom, so tritt auch bei Zimmertemperatur keine sichtbare Zersetzung ein. Es hinterbleibt eine fast farblose Flüssigkeit, die stark den formaldehyd-artigen Geruch des Rhodanamins zeigt und natürlich noch viel Ammoniak enthält. Bei Entfernung desselben durch Gasolin tritt Zersetzung und Verpuffung ein.

Versuche, das Rhodanamin durch starke Abkühlung aus Lösungen auszufrieren, hatten keinen Erfolg.

Bildung eines krystallisierten Derivats: Schüttelt man die ätherische, ammoniak-haltige Lösung des Rhodanamins mit Eiswasser durch, trocknet sie dann mit Natriumsulfat und kühlt sie mit Eis-Kochsalz, so krystallisieren allmählich 3—5 mm lange, farblose Nadeln aus. Die krystallographische Untersuchung¹²⁾, welche Hr. Dr. H. Holst in lebenswürdiger Weise besorgte, bestätigte die Einheitlichkeit der Substanz. Da die Analyse Schwierigkeiten begegnet, können wir heute noch keine Angaben über Zusammensetzung und Konstitution der Verbindung machen; sie scheint dem Rhodanamin nahe verwandt zu sein. Bringt man die Krystalle auf angesäuertes Jodkalium-Stärke-Papier, so wird dieses gebläut. In Wasser lösen sie sich leicht unter Zersetzung auf; die Lösung bläut nicht mehr Jodkalium-Stärke, enthält Ammoniumsalz, Rhodanwasserstoff, Schwefelsäure, anscheinend keine Blausäure.

2. Diäthylrhodanamin.

Eine Rhodan-Lösung aus 7.5 g Bleirhodanid und 1 ccm Brom in 50 ccm absol. Äther wird zu einem Gemisch von 5 g (ber. 2.9 g) wasserfreiem Diäthylamin mit 25 ccm wasserfreiem Äther unter Kühlung und Umschwenken getropft. Dabei scheidet sich ein öliges Gemisch von Diäthylamin und

¹²⁾ Ihre Resultate sollen erst mitgeteilt werden, wenn die Formel der Verbindung festgestellt ist.

Diäthylamin-rhodanid ab. Die ätherische Lösung wird mit Eiswasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und in einem Bade von etwa 60—65° eingedampft. Das verbleibende hellgelbe Öl liefert bei der Destillation unter stark vermindertem Druck Diäthyl-rhodan-amin in einer Ausbeute von 75—80% der Theorie; Sdp.₃ 37° (korr.).

0.1730 g Subst.: 0.2911 g CO₂, 0.1188 g H₂O. — 0.1461 g Subst.: 0.2623 g BaSO₄.

C₅H₁₀N₂S (130.19). Ber. C 46.11, H 7.74, N 21.52, S 24.63.

Gef. » 45.90, » 7.68, » —, » 24.66.

Das Diäthylamid der unterrhodanigen Säure ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, etwas leichter als Wasser und damit nicht mischbar; in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Haltbarkeit eines ganz reinen, zweimal destillierten Präparates war gering. Das nur einmal destillierte Produkt hält sich besser, im Eisschrank beiläufig eine Woche. Die Zersetzung beginnt mit Trübung und Abscheidung gelber Schmierer.

3. Hydrolyse von Rhodan, Rhodan-amin und Diäthyl-rhodan-amin.

Wir haben vorläufig darauf verzichtet, nach den Nebenprodukten zu fahnden, welche die unterrhodanige Säure bei unserer Versuchsanordnung liefert; unter diesen Nebenprodukten scheint die Exaktheit der Bestimmung von Cyan und Rhodanwasserstoff ein wenig zu leiden.

Die titrimetrische Bestimmung der Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure wurde zum Teil in üblicher Weise nach Liebig-Volhard ausgeführt; vorhandenes Ammoniak oder Amin wurde dann vor der Titration aus der alkalischen Lösung ausgekocht (»Methode 1«). Um dabei mögliche Blausäure-Verluste auszuschalten, wurde bei einigen Versuchen in einer zweiten Probe ohne Entfernung des Ammoniaks oderamins die Summe von Cyan- und Rhodanwasserstoff nach Volhard bestimmt und der Blausäure-Gehalt durch Abziehen der nach 1 titrierten Rhodanwasserstoffsäure ermittelt (»Methode 2«). Bisweilen störte bei der Blausäure-Bestimmung nach Liebig das Vorhandensein geringer Mengen Sulfid; deshalb wurde häufig der Cyanwasserstoff durch einen Kohlensäure-Strom aus bicarbonat-haltiger Lösung unter Erwärmen ausgetrieben und in vorgelegter n/10-Silbernitrat-Lösung aufgefangen, Blausäure und Rhodanwasserstoff wurden dann getrennt nach Volhard titriert (»Methode 3«).

Ammoniak oder Amin wurden in üblicher Weise aus alkalischer Lösung ausgetrieben, in n/10-Salzsäure aufgefangen und titriert. Vorhandenes Cyanat wurde nachher durch Säure zersetzt und das gebildete Ammoniak abermals durch Erwärmen mit Lauge in n/10-Salzsäure übergetrieben und titriert; diese Methode ist nicht ganz exakt, da das Cyanat schon beim Kochen der alkalischen Lösung allmählich zersetzt wird, so daß man natürlich etwas zu viel Ammoniak oder Amin, zu wenig Cyanat findet.

Saure Hydrolyse des Rhodans.

Versuch 1: Die Lösung wurde aus Bleirhodanid und 1 ccm Brom (1/50 Mol.) in 100 ccm Chloroform dargestellt, die abfiltrierten Bleisalze wurden mit 100 ccm Chloroform nachgewaschen. Wir schüttelten dann die erhaltene 0.1-mol. Rhodan-Lösung mit 200 ccm Wasser auf der Maschine. Nach 1 1/2 Stdn. war mit Kupferrhodanür und mit Jodkalium-Stärke-Papier in keiner der völlig klaren Schichten noch Rhodan nachzuweisen. Die Schichten wurden getrennt, die Chloroform-Schicht wurde zuerst mit im ganzen 3/4 l Wasser, dann zur Extraktion der Blausäure mit 100 ccm verd. reiner Lauge ausgeschüttelt, der alkalische Cyanid-Extrakt wurde getrennt aufbewahrt.

In $1/_{20}$: 1.9 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HCN, 17.8 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HSCN (Methode 3).
 — In $1/_{4}$: 0.3472 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄. — Ammoniumsalz in sehr geringer Menge, Polythionsäuren nicht nachweisbar; SO₂ und H₂S nicht vorhanden.

Versuch 2: Rhodan-Lösung aus 1 ccm Brom in 50 ccm Chloroform mit ca. 100 ccm Eiswasser geschüttelt.

In $1/_{10}$: 2.9 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HCN, 33.2 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HSCN (Methode 3).
 — In $2/_{5}$: 0.4881 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄.

N als HCN N als HSCN S als HSCN S als H₂SO₄

Ber. nach Gleichung 7 . . .	4.02	20.10	46.00	9.20 %	} der angewandten Rhodanmenge
Gef. Vers. 1	2.29	21.47	49.13	8.21 %	
Vers. 2	1.75	20.02	45.82	7.21 %	

Das Abmessen des Broms in der Pipette bewirkt eine kleine Ungenauigkeit des Wertes der angewandten Rhodanmenge. Das Verhältnis der Reaktionsprodukte wird hiervon nicht berührt.

Alkalische Hydrolyse des Rhodans.

Versuch 1: Rhodan-Lösung aus 1 ccm Brom in 50 ccm Chloroform mit 150 ccm 2-proz. reiner Natronlauge geschüttelt; beide Schichten farblos und klar.

In $1/_{10}$: 1.5 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HCN, 31.7 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HSCN (Methode 3).
 — In $2/_{5}$: 0.4096 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄. — Nur geringe Mengen Thiosulfat und Cyanat, kein Schwefel, kein Polysulfid vorhanden.

Versuch 2: In $1/_{10}$: 2.9 ccm $n/_{10}$ AgNO₃ für HCN (Methode 3). — In $2/_{5}$: 0.4451 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄.

N als NaCN N als NaSCN S als NaSCN S als Na₂SO₄

Ber. nach Gleichung 7 . . .	4.02	20.10	46.00	9.20 %	} der angewandten Rhodanmenge
Gef. Vers. 1	0.90	19.12	43.75	6.05 %	
Vers. 2	1.75			6.58 %	

Auch hier ist eine kleine Ungenauigkeit der angewandten Brom- und somit Rhodanmenge zu berücksichtigen.

Saure Hydrolyse des Rhodan-amins.

Bei der oben beschriebenen Darstellung der ätherischen Lösung geht Rhodan-amin mit der abgelassenen Ammoniak-Ammoniumrhodanid-Schicht verloren. Es ist deshalb nicht möglich, den Gehalt der Äther-Lösung aus der angewandten Brom- bzw. Rhodanmenge zu berechnen. Wir ermittelten daher das Verhältnis, in welchem die Produkte der sauren Hydrolyse auftreten. Bei den Versuchen wurde eine ätherische Rhodanamin-Lösung einige Stdn. mit 10-proz. Phosphorsäure auf der Maschine geschüttelt. Dabei schied sich eine geringe Menge eines gelbroten Zersetzungsproduktes ab. Nach Beendigung der Zersetzung wurden die Schichten getrennt, die Äther-Schicht wurde noch wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt.

Versuch 1: In $1/_{5}$: 50.8 ccm $n/_{10}$ -HCl für NH₃. — In $1/_{10}$: 15.0 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HCN + HSCN. — In $1/_{5}$: 0.3338 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄. — In $1/_{10}$: 0.5450 g BaSO₄ entspr. d. Gesamtschwefel¹³⁾.

Versuch 2: In $1/_{5}$: 43.2 ccm $n/_{10}$ -HCl für NH₃. — In $1/_{5}$: 0.8954 g BaSO₄ entspr. d. Gesamtschwefel¹³⁾.

Versuch 3: In $1/_{5}$: 3.0 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HCN; 20 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ für HSCN (Methode 3). — In $1/_{5}$: 0.2011 g BaSO₄ entspr. d. H₂SO₄.

N als NH₄ N als HCN N als HSCN S als HSCN S als H₂SO₄ S gesamt

Ber. nach Gleichung 8 . . .	18.91	:	6.30	:	12.60	:	28.85	:	14.42	:	43.27
Gef. Vers. 1	20.57	:		:	12.15	:		:	13.25	:	43.27
Vers. 2	21.29	:		:		:		:		:	43.27
Vers. 3		:	1.89	:	12.60	:	28.85	:	12.42	:	

¹³⁾ nach Oxydation mit Bromwasser.

Alkalische Hydrolyse des Rhodan-amins.

Eine ätherische Lösung von Rhodan-amin (aus $\frac{1}{50}$ Mol Rhodan) wurde über Nacht mit 150 ccm 2-proz. Natronlauge geschüttelt. Nur 0.3 g Schwefel hatten sich ausgeschieden, aber die wäßrige Lösung war gelb und enthielt reichlich Polysulfid und Thiosulfat, sowie Cyanat. Rhodanid und Sulfat waren nur in Spuren vorhanden, Cyanid und Hydroxylamin nicht nachzuweisen.

In $\frac{1}{5}$: 56.6 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für NH_3 (frei); 42.9 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für NH_3 aus Cyanat. Daraus berechnet sich das Verhältnis Ammoniak-N : Cyanat-N = 1.14 : 0.86 statt 1 : 1. Der Fehler ist auf partielle Zersetzung des Cyanats während des Abtreibens des freien Ammoniaks zurückzuführen.

Verhalten von Schwefel gegen kalte verdünnte Lauge.

Je 0.5 g Schwefelblumen wurden mit je 75 ccm 2-proz. Natronlauge nebeneinander einmal ohne, einmal mit Zusatz von Äther über Nacht geschüttelt. Der ätherfreie Versuch blieb unverändert: die Lauge war farblos, der Schwefel wurde quantitativ wieder gewonnen. Der ätherhaltige Versuch bot ein ganz anderes Bild: die wäßrige Schicht war gelb, enthielt Polysulfid und Thiosulfat, die Schwefelmenge hatte sich auf 0.35 g vermindert.

Verhalten von Diäthyl-rhodan-amin gegen Wasser.

Die Hydrolyse des Diäthyl-rhodan-amins durch Wasser scheint sehr langsam zu verlaufen. Schüttelt man es kurz mit Wasser durch, so wird eine geringe Menge gelöst. Die von Öl sorgfältig getrennte wäßrige Lösung gibt mit Bariumchlorid keine Fällung, mit Eisenchlorid kaum merkliche Rhodan-Reaktion; fügt man jedoch Salzsäure zu, so entsteht in der bariumchlorid-haltigen Probe eine Trübung, in der eisenchlorid-haltigen schwache Rotfärbung, woraus zu ersehen ist, daß etwas Diäthyl-rhodan-amin unzersetzt im Wasser gelöst war. Selbst beim Erwärmen mit Wasser tritt anscheinend nur langsame Hydrolyse ein; beim Aufkochen einer wäßrigen Emulsion verflüchtigt sich die Verbindung zum Teil mit den Wasserdämpfen, zum Teil zersetzt sie sich unter Gelbfärbung, bei raschem Erhitzen bisweilen unter Verpuffung. Dagegen ist das Diäthylamid der unterrhananigen Säure sehr empfindlich gegen wäßrige Säuren, sogar gegen Kohlensäure.

Saure Hydrolyse des Diäthyl-rhodan-amins.

Bei den meisten Versuchen wurden $\frac{1}{2}$ —3 g der Substanz mit 60—70 ccm eiskalter 10-proz. Phosphorsäure digeriert; das auf der Säure schwimmende Öl färbt sich dabei zunächst gelb und wird schließlich farblos gelöst, während eine ganz geringe Menge gelber Flocken ungelöst bleibt.

Versuch 1 und 2: 0.5422 g Stbst. in 10-proz. H_3PO_4 ; 43.68 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für Amin + NH_3 . — 3.0222 g Stbst. in 10-proz. H_3PO_4 , in $\frac{1}{5}$: 48.52 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für Amin + NH_3 .

Versuch 3: Die (aus Cyansäure) entstandene Kohlensäure wurde unter den nötigen Kautelen qualitativ nachgewiesen und in folgender Weise bestimmt: Eine unter CO_2 -Ausschluß hergestellte Lösung von 0.9046 g Stbst. in verd. H_2SO_4 wurde im kohlensäure-freien Luftstrom erwärmt, dieser zur Entfernung von HCN und HSCN mit salpetersaurer AgNO_3 -Lösung gewaschen, dann in $\frac{n}{10}$ -Lauge geleitet, 7.00 ccm entspr. BaCO_3 .

Versuch 4: 1.2685 g Stbst. in 10-proz. H_3PO_4 . In $\frac{1}{4}$: 1.67 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 für $\frac{1}{2}$ HCN, 16.23 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 für HSCN (Methode 1).

Versuch 5: 1.4720 g Stbst. in 10-proz. H_3PO_4 . In $\frac{1}{5}$: 18.52 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 für HCN + HSCN, 15.43 ccm für HSCN (Methode 2). — In $\frac{1}{5}$: 0.1452 g BaSO_4 .

Versuch 6: 2.4184 g Stbst. in 10-proz. H_3PO_4 . In $\frac{1}{10}$: 14.78 ccm $\frac{n}{10}$ - AgNO_3 für HCN + HSCN, 12.92 ccm für HSCN (Methode 2).

Versuch 7 und 9: 0.1644 g Sbst. in verd. HCl: 0.0788 g BaSO₄ — 0.2271 g Sbst. in verd. HCl: 0.1086 g BaSO₄.

	Cals CO ₂	N als (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ (u. NH ₄)	N als HCN	N als HSCN	S als HSCN	S als H ₂ SO ₄
Ber. nach Gleichung 8	10.76	3.59	7.17	16.42	8.21	
Gef. Vers. 1 und 2	11.29, 11.25					
Vers. 3 . . .	0.46					
Vers. 4 . . .		1.48	7.17	16.41		
Vers. 5 . . .		1.47	7.34	16.80	6.77	
Vers. 6 . . .		1.08	7.49	17.13		
Vers. 7 und 8 .						6.58, 6.57
	% der angewendeten Substanz					

Das Plus an Ammonium-N ist der gefundenen Kohlensäure äquivalent (Cyansäure!).

Alkalische Hydrolyse des Diäthyl-rhodan-amins.

Gegen Alkalien ist das Diäthylamid der unterrhodanigen Säure weniger empfindlich als gegen Säuren. Nach 12-stündigem Schütteln mit konz. wäßriger Ammoniak-Lösung war noch kein Cyanat nachweisbar und kein Schwefel abgeschieden. Beim Schütteln mit Alkalilauge erfolgt allmählich Hydrolyse, kenntlich an dem Entstehen von Schwefelmilch; bei längerem Schütteln scheidet sich dann der Schwefel krystallinisch ab, und die Lösung wird klar.

2.2380 g Sbst. wurden 14 Stdn. mit 200 ccm 2-proz. reiner Kalilauge geschüttelt: 0.48 g Schwefel. — In $\frac{1}{5}$: 37.42 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für Amin und Ammoniak, 29.94 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für NH₃ aus KOCN. — Geringe Mengen Sulfid vorhanden, Sulfat und Rhodanid nur Spuren, kein Diäthyl-hydroxylamin.

	N als (C ₂ H ₅) ₂ NH	N als KOCN	S als S
Ber. nach Gleichung 10	10.76	10.76	24.63 % der angew. Sbst.
Gef.	11.71	9.37	21.45 „ „ „ „

Der zu hohe Wert für den Amin-N und der zu niedrige für den Cyanat-N ist jedenfalls auf partielle Zersetzung des Cyanats während des Abtreibens des Amins bei der Analyse zurückzuführen.

167. Burckhardt Helferich und Hellmut Gustav Bodenbender: Abkömmlinge der [Cyclohexan-1,4-dion]-2.3-dicarbonssäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März 1923.)

Im Anschluß an eine Arbeit des einen von uns¹⁾ wurden zunächst noch einige Derivate des Esters der in der Überschrift genannten Säure hergestellt. Ähnlich wie das schon beschriebene Natriumsalz liefert die Substanz auch ein Dithalliumsalz, das zu Methylierungsversuchen verwandt wurde. Aber auch hier gelang es, nur eine Methylgruppe in den Kern einzuführen. Der Ester bildet weiter ein sehr schön krystallisierendes Diacetat. An Stelle der Methylverbindung läßt sich aus dem Natriumsalz in alkoholischer Lösung mit Benzylbromid sehr leicht auch eine Monobenzylverbindung herstellen, die ein Di-phenylhydrazon liefert und daher die neu eingetretene Benzylgruppe wohl auch im Kern und nicht am Sauerstoff enthält. Trotzdem der Dimethylester die charakteristische

¹⁾ B. 54, 155 [1921].