

Lösung beinahe die gleiche, gleichgültig, ob die Ausgangslösung neutral oder in Bezug auf H_2SO_4 4-*n*. angesäuert ist. Erst eine sehr hohe Acidität der Lösung, 14-*n*. H_2SO_4 , beeinflußt die Verdrängungs-Geschwindigkeit in geringem Maße. Doch ist hierbei zu beachten, daß die physikalischen Eigenchaften des Lösungsmittels, wie Viscosität, spezif. Gewicht und dergleichen (vergl. Tabelle 4) stark hemmend wirken.

Die beobachtete Erscheinung der ohne Proportionalität wachsenden Verdrängungs-Geschwindigkeit des Kupfers aus einer Lösung mit steigender Konzentration stellt eine äußerst bemerkenswerte Tatsache dar, die gestattet, sie neben die elektrolytischen Erscheinungen in Konzentrations-Ketten zu stellen. Die gleiche Abhängigkeit ist zwischen den Abscheidungs-Möglichkeiten bzw. der Lösungs-Tension, dem osmotischen Druck und der Potentialdifferenz, zwischen dem Metall und seiner Salz-Lösung zu erkennen. Aus der theoretischen Elektrochemie ist bekannt, daß das Potential einer $CuSO_4$ -Lösung mit sinkender Konzentration negativer, d. h. das Metall unedler wird. In diesem Falle kann aber seine Abscheidung unter strenger Bedingungen erfolgen. Gerade das beobachten wir im gegebenen Fall: Je verdünnter die $CuSO_4$ -Lösungen bei gleichbleibender Säure-Konzentration sind, desto schwerer wird aus ihnen metallisches Kupfer verdrängt.

Leider läßt sich die hier beschriebene Erscheinung experimentell nicht bei neutraler Reaktion realisieren, da die durch die Reaktion ausgeschiedene Säure für verschiedene Konzentrationen und verschiedene Mengen keine sicher fundierten Schlüsse zuläßt.

Nach diesen vorläufigen Versuchen und Betrachtungen hoffen wir, durch Verbesserung der Arbeitsmethodik für Versuche unter hohen Drucken genauere Unterlagen zu bekommen für die Aufklärung der funktionellen Zusammenhänge zwischen allen Faktoren, die die Gleichgewichts-Einstellung der zu untersuchenden Reaktionen beeinflussen.

Leningrad, 6. Juli 1928.

52. H. P. Kaufmann: Weitere Mitteilung über meine Methode der Rhodanierung organischer Verbindungen.

[Aus d. Institut für Pharmazie u. Lebensmittel-Chemie d. Universität Jena.]

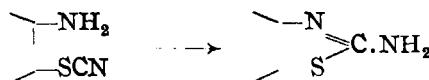
(Eingegangen am 21. Dezember 1928.)

Mit W. Oehring¹⁾ konnte gezeigt werden, daß bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf organische Stoffe in Gegenwart gelöster anorganischer Rhodanide nicht Halogen-Derivate entstehen, sondern daß das primär gebildete freie Rhodan substituierend oder sich an mehrfache Bindungen anlagernd in Reaktion tritt. Um der Hydrolyse des Rhodans entgegenzuwirken, arbeiteten wir in saurer Lösung, vor allem in Eisessig. Ein weiterer Ausbau der auch von anderer Seite²⁾ mit Erfolg benutzten Methode erschien aus folgenden Gründen wünschenswert: Viele Stoffe lösen sich in sauren Lösungsmitteln schlecht, die Neutralisation der Reaktionsflüssig-

¹⁾ B. 59, 187 [1926].

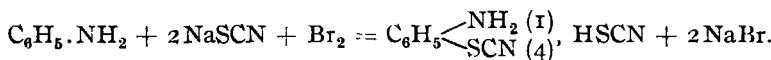
²⁾ Siehe z. B. J. W. Dienske, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 154 [1927]; H. A. Bruson und W. A. Calvert, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1735 [1928].

keit erfordert große Mengen von Alkali, und schließlich begünstigt die Gegenwart der Säure sekundäre Umwandlungen der gebildeten Rhodanide. So berichteten wir³⁾ vor kurzem über die Bildung von Thiazol-Derivaten bei der Rhodanierung von *o*-Amino-rhodaniden, dem Schema:



gemäß.

Es hat sich nun in Versuchen mit W. Oehring und E. Weber gezeigt, daß man Eisessig, Ameisensäure usw. ohne Schwierigkeiten durch indifferente Lösungsmittel ersetzen kann. Methylalkohol, Aceton, Essigester, Methylacetat u. a. lösen anorganische Rhodanide, z. B. Natriumrhodanid, Ammoniumrhodanid und Calciumrhodanid in genügendem Maße auf. Fügt man zu derartigen Lösungen den zu rhodanierenden Stoff und tropft Brom hinzu (oder leitet Chlor ein), so entstehen in vielen Fällen in bester Ausbeute die gewünschten Rhodan-Abkömmlinge. Besonders geeignet erwies sich in einigen Fällen als Lösungsmittel Methylalkohol, den man zum Schutz gegen jeden Angriff des Halogens mit dem betreffenden Alkali-halogenid sättigte, auf den Erfahrungen fußend, die mit der in der Fett-analyse bewährten Lösung des Broms in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol gemacht wurden. Die neue Ausführungsform des Verfahrens wird im Rahmen arzneimittel-synthetischer Versuche zur Gewinnung therapeutisch wertvoller Schwefelverbindungen an anderer Stelle¹⁾ an zahlreichen Beispielen beschrieben werden. Hier sei die Arbeitsweise nur an dem Beispiel der Rhodanierung des Anilins erläutert:



14 g frisch destilliertes Anilin werden mit 37 g Natriumrhodanid in 90 ccm Methylalkohol gelöst. In die gut gekühlte Flüssigkeit tropft man unter lebhaftem Durchröhren 8.5 ccm Brom, gelöst in 30 ccm Methylalkohol (gesättigt mit Natriumbromid, in Kältemischung stehend), hinzu. Nach Beendigung der Reaktion wird in Wasser gegossen und mit Natrium-carbonat neutralisiert. Das bereits bekannte *p*-Rhodan-anilin scheidet sich in einer Ausbeute von 97% der Theorie in farblosen Krystallen aus, die, nochmals aus Wasser umkristallisiert, den Schmp. 97° zeigen.

Da sich aus organischen Rhodaniden ohne Schwierigkeiten zahlreiche andere Schwefelverbindungen darstellen lassen, so bietet die Methode nunmehr eine breitere Basis für die Gewinnung schwefelhaltiger organischer Verbindungen.

³⁾ Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **266** (38), 197 [1927].

⁴⁾ Arch. Pharmaz./Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. (im Druck).