

Über katalytische Rhodanierung von aromatischen Kernen

ERIK SÖDERBÄCK

Chemisches Institut der Universität Uppsala, Schweden

Aromatische Amine und Phenole werden, wie ich schon 1918 zeigte¹, leicht durch Dirhodan substituiert, aber die direkte Einführung der SCN-Gruppe in den Kern eines aromatischen Kohlenwasserstoffes ist bisher nur für gewisse polynucleare Kohlenwasserstoffe wie Anthracen und Benzopyren² gelungen. Es war jedoch anzunehmen, dass durch Zuhilfenahme von Katalysatoren die Rhodanierung auch von einfacheren Kohlenwasserstoffen wie Benzol und Naphthalin möglich sei. Nach einigem Suchen wurden in AlCl_3 und $\text{Al}(\text{SCN})_3$ zwei effektive Katalysatoren gefunden, von welchen der letztere allerdings bisher nur als Ätherat $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ isoliert worden ist.

Die aromatischen Substanzen, die geprüft wurden, waren *Benzol*, *Mesitylen*, *Naphthalin* und *Thiophen* sowie zwei, die ohne Katalyse rhodanierbar sind, *Pyrrrol* und *Phenol*. Als Lösungsmittel sind verschiedene verwendet; es wurden *Benzol*, *Schwefelkohlenstoff*, *Chloroform* und *Äthyläther* gebraucht. Von diesen hat Äther nur eine beschränkte Verwendbarkeit, was zweifellos auf Solfatisierung zurückgeht. So lassen sich Benzol und Naphthalin nicht gut in Äther rhodanieren. Es bilden sich zwar nachweisbare Mengen von Phenyl- bzw. Naphthylrhodanid, aber die Hauptmenge des Rhodans wird als schwerlösliche, gefärbte Polymere abgeschieden. Für die Rhodanierung von Benzol ist dieses als Solvenz notwendig, diejenige von Naphthalin kann in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in glatter Reaktion ausgeführt werden, während Thiophen, Pyrrrol und Phenol in allen oben genannten Solvenzien rhodanierbar sind.

Die Rhodanierung von Benzol kann nur mit AlCl_3 durchgeführt werden, mit $\text{Al}(\text{SCN})_3$ wird die Hauptmenge des Rhodans als rotes Polymere abgeschieden. Diese Verschiedenheit ist sicher hauptsächlich dem Kristalläther des Rhodanids zuzuschreiben. Naphthalin, Thiophen und Phenol werden von AlCl_3 und $\text{Al}(\text{SCN})_3$ unter gleichen Bedingungen mit nicht sehr verschiedener Geschwindigkeit substituiert.

Die Substitution kommt bei Benzol, Mesitylen, Naphthalin und Phenol mit der Bildung von Monorhodanderivat zum Stillstand, von Thiophen kann auch das Biderivat erhalten werden.

Die Reaktionsdauer variiert von etwa einer Stunde bei Benzol zu wenigen Minuten für Phenol. Wenn letzteres ohne Katalyse rhodanier wird, beträgt die Reaktionszeit mehrere Tage, und die Ausbeute wird durch die Ausfällung einer

schwerlöslichen Verbindung von Rhodanwasserstoff und Rhodan stark beeinträchtigt³.

Die Ausbeuten an aromatischen Rhodaniden sind im allgemeinen vorzüglich, von α -Naphthylrhodanid über 80 % und von p -Rhodanphenol über 90 %.

Die Reaktionen sind exotherm und die Wärmeentwicklung manchmal beträchtlich. Als Beispiel kann angeführt werden, dass wenn 0,1 Mol Naphthalin mit 0,1 Mol $(\text{SCN})_2$ in 1-molarer Chloroformlösung mit 9 g AlCl_3 rhodaniert wird, die Temperatur bis auf den Siedepunkt des Chloroforms steigen kann. Man mässigt deshalb zweckmässig die Reaktion durch Zusatz von soviele Äther, wie es der Formel $\text{AlCl}_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ entspricht. AlCl_3 geht dann in Lösung; die Reaktion verläuft jedoch auch dann unter erheblicher Temperatursteigerung und ist binnen 30 Minuten abgeschlossen. Im allgemein wurde das Reaktionsgemisch anfänglich mit Eis oder kaltem Wasser gekühlt.

Das Reaktionsbild bei der Einführung von Rhodan in aromatische Kerne mit AlCl_3 und $\text{Al}(\text{SCN})_3$ als Kontaksubstanzen bietet gewisse Züge, die nicht bei den entsprechenden Reaktionen der elementaren Halogene zu beobachten sind. Sowohl Rhodan wie Rhodanwasserstoff haben eine ausgeprägte Tendenz, sich zu polymerisieren und AlCl_3 ausser Komplexbildungsvermögen auch einen polymerisierenden Effekt.

Wenn man z.B. Benzol rhodaniert, so bleibt nach beendeter Reaktion das in Benzol ziemlich schwerlösliche AlCl_3 nicht unverändert zurück, sondern es tritt während der Reaktion partielle oder vollständige Verflüssigung ein. Die orange-farbige, schwere Phase nimmt die Hauptmenge des bei der Substitution gebildeten Rhodanwasserstoffs auf und ausserdem Phenylrhodanid und Benzol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCN}$ ist zwischen beiden Phasen verteilt.

Eine ähnliche Schichtenbildung tritt auch bei Rhodanierung von Mesitylen, Naphthalin und Thiophen ein. Für die beiden ersten variiert die Farbe der Bodenschicht zwischen orange und braun, für Thiophen sind stark verschiedene Farben beobachtet worden, rot oder violettrot in Schwefelkohlenstoff und gelb oder grün (allmählich in braun übergehend) in Äther. Wenn Chloroform als Lösungsmittel dient, bildet die AlCl_3 -Schicht die obere leichtere.

Durch Zusatz von Äther nach beendeter Reaktion kann die Schichtenbildung aufgehoben werden, was die Bearbeitung des Reaktionsgemisches vereinfacht.

Wenn die homogene Lösung oder die abgetrennte Bodenschicht mit Wasser behandelt wird, scheiden sich sofort gelbe oder gelbbraune feste Körper aus, die keine nennenswerte Al-Mengen enthalten und in Wasser und organischen Solvenzien unlöslich sind. Diese Körper sind höchst wahrscheinlich aus primär gebildetem HSCN entstanden und sind allem Anschein nach polymer.

Das Phenol nimmt unter den untersuchten aromatischen Substanzen in der Weise eine Sonderstellung ein, dass bei seiner Rhodanierung mit AlCl_3 -Katalyse die Verflüssigung von AlCl_3 ausbleibt und der Rhodanwasserstoff quantitativ in der Lösung als HSCN auftritt, was durch einen Versuch mit Benzol als Lösungsmittel konstatiert wurde.

Das verflüssigte AlCl_3 kann indessen auch $(\text{SCN})_2$ aus der Lösung aufnehmen. Wenn z.B. Naphthalin in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit $(\text{SCN})_2$ im Molverhältnis 2 : 1 rhodaniert wird, so ist nach einigen Stunden alles Rhodan aus der Lösung verschwunden, obwohl nur das Monoderivat gebildet

wird. Hydrolysiert man dann die AlCl_3 -Schicht mit Wasser, so ist in diesem von den normalen Hydrolysenprodukten des $(\text{SCN})_2$ nur HSCN nachweisbar, weder HCN noch H_2SO_4 können wiedergefunden werden. Es ist dazu zu bemerken, dass aus einer Lösung, die nur $(\text{SCN})_2$ enthält, dieses nicht von AlCl_3 unter Verflüssigung aufgenommen wird, wohl aber bei Gegenwart von HSCN oder einem normalen organischen Rhodanid. Das durch Aufnahme von Rhodan nebst Rhodanwasserstoff verflüssigte AlCl_3 löst sich nicht vollständig in Äther, und in Übereinstimmung damit setzt eine ätherische Lösung von äquimolekulare Mengen $(\text{SCN})_2$ und HSCN bei Gegenwart von AlCl_3 eine rotbraune flüssige Schicht ab, die längere Zeit haltbar ist und durch Wasser, wie oben beschrieben, hydrolysiert wird.

Das $\text{Al}(\text{SCN})_3$ geht im Gegensatz zu AlCl_3 , wenn es katalysierend wirkt, nicht in eine flüssige Phase über, sondern wird ganz oder teilweise aufgelöst. Es kann aber wahrscheinlich einen gewissen polymerisierenden Effekt haben, wenigstens wird bei Rhodanieren von Naphthalin in Chloroform das zunächst in Lösung auftretende HSCN ziemlich rasch als gelbe, schwerlösliche Substanz ausgefällt.

Die neuen Verbindungen, zu denen meine Rhodanierungsversuche geführt haben, sind *Rhodanmesitylen*, Schmp. 71° , *α,α -Dirhodanthiophen*, Schmp. $87-88^\circ$, und *α,α -Dirhodanpyrrol*, Schmp. 114° , sowie sein N-Methylderivat, Schmp. $118-119^\circ$.

Das Dirhodanpyrrol wird ohne Katalyse in recht glatter Reaktion gebildet. Versuche mit $(\text{SCN})_2$ und Pyrrol im Molverhältnis 4 : 1 und AlCl_3 gaben kein Tetraderivat, was in Anbetracht der Leichtigkeit, womit Pyrrol tetrajiert wird, ziemlich auffallend ist. Ebenso scheiterten Versuche, das Thiophen zu tetrarhodanieren. Es scheint überhaupt nicht möglich zu sein, mehr als zwei Rhodangruppen in einen aromatischen Kern durch direkte Substitution von Wasserstoff einzuführen, wenigstens nicht mit den bisher geprüften Katalysatoren.

Das Dirhodanpyrrol ist, wie viele andere am Stickstoff nicht substituierte Pyrrolderivate, in Alkalihydroxid löslich. Wenn zu der eisgekühlten Lösung Salzsäure sofort gesetzt wird, fällt das Dirhodanpyrrol unverändert aus. Bei Stehen färbt sich die alkalische Lösung schnell rot und setzt allmählich einen rotbraunen Körper ab. Nach einigen Stunden ist sie wieder farblos. Trotz dieser Unbeständigkeit in alkalischer Lösung ist es mir gelungen, die Methylierung des Dirhodanpyrrols mit Dimethylsulfat durchzuführen. Das Methyl-derivat hat eine grössere Löslichkeit in Benzol, aber eine geringere in Wasser und Äther als die Muttersubstanz.

Die Leichtigkeit, womit Pyrrol ohne Katalyse substituiert wird, erinnert an das Benehmen aromatischer Amine unter ähnlichen Bedingungen.

Kaufmann und Oehring⁴ konnten durch Einwirkung von Brom und Natriumrhodanid auf Anilin in 95 %-iger Essigsäure das 2,4-Dirhodananilin, Schmp. $107-108^\circ$, darstellen, und ich habe selber das analoge 2,4-Dirhodandimethylanilin aus *p*-Rhodandimethylanilin und $(\text{SCN})_2$ in Überschuss in Benzol gewonnen, Schmp. 92° . Das Rhodanid wird dabei nicht als Hydrorhodanid ausgefällt, sondern bleibt als freie Base in Lösung. Offenbar ist durch den Eintritt des zweiten SCN in den Kern die Basenstärke derart abgeschwächt worden, dass Salzbildung mit der starken Säure Rhodanwasserstoff unmöglich

wird. Das *p*-Rhodandimethylanilin hingegen gibt mit Rhodanwasserstoff in Benzol Ausfällung von Hydrorhodanid.

Die organischen Rhodanide können bekanntlich leicht durch Reduktion in Mercaptane und durch Oxydation in Sulfonsäuren übergeführt werden. Die katalytische Rhodanierung bietet deshalb eine neue Methode zur direkten Einführung von Schwefel in einen aromatischen Kern. Selbstverständlich wird die Verwendbarkeit der Methode unter den sehr schonenden Bedingungen, die das Arbeiten mit dem leicht veränderlichen Rhodan erfordert, durch den hemmenden Effekt vieler Substituenten eine rechte beschränkte.

EXPERIMENTELLER TEIL

Über Darstellung von Bleirhodanid

Das für die Rhodanierungsversuche benutzte Dirhodan wurde wie gewöhnlich aus Bleirhodanid und Brom gewonnen. Das Bleirhodanid war aus heissem Wasser kristallisiert und dann mehrere Tage bei etwa 60° getrocknet worden.

Das Rhodanid des Handels ist meistens durch das basische Salz $\text{Pb}(\text{OH})\text{SCN}$ stark verunreinigt, da es aus Bleiacetat durch Fällen mit Alkalirhodanid dargestellt wird. Dieses führt zwei Nachteile mit sich. Erstens ist das ausgefällte Salz, wie genannt, mit basischem stark bemengt und muss durch Kristallisation aus Wasser davon befreit werden. Wie von mir angestellte Versuche zeigen, enthält das mit äquivalenten Mengen der Komponenten dargestellte Salz aus 1-molarer Lösung etwa 22, aus 0,5 molarer 28 und aus 0,2 molarer etwa 43 mol-% basisches Bleirhodanid (Temperatur 22–23°). Solche Präparate werden von den chemischen Fabriken ohne Bedenken als chemisch rein charakterisiert.

Ferner wird die Ausbeute bei Fällen aus Bleiacetat schlecht, was auf den bekannten lösenden Effekt des Acetations zurückgeht. Die Ausbeute an reinem $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ fällt demzufolge immer unterhalb 50 % der theoretischen.

Wenn aber die Ausfällung aus dem Nitrat geschieht, werden beide Übelstände hinfällig, das ausgefällte Salz ist frei von basischem Salz, es löst sich vollständig in Wasser und wird in einer Ausbeute von über 90 % erhalten. Die starke Hydrolyse bei Ausfällung aus Bleiacetat erklärt sich durch den puffernden Effekt des Acetations und die Schwerlöslichkeit des basischen Salzes. Noch stärkere Hydrolyse konnte ich bei Ausfällen von Bromid beobachten. Wenn aus 1-molarer Lösung dargestellt, besteht das Produkt zu mehr als 80 % aus basischem Bromid.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass Bleiacetat für die Darstellung von nicht extrem schwerlöslichen Salzen durch Umsetzung mit Neutralsalzen überhaupt nicht brauchbar ist. Angaben in der Literatur ohne analytische Belege über Eigenschaften von aus Bleiacetat dargestellten Bleisalzen sind entschieden nachzuprüfen.

Darstellung von Aluminiumrhodanid

Die Darstellung von Aluminiumrhodanid $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ist schon in meinen ersten Mitteilungen über Dirhodan⁶ beschrieben worden. Bei den jetzigen Versuchen wurden statt Aluminiumspäne dünne Al-Folien benutzt und halbmolare Ätherlösungen von Dirhodan. Die Reaktion setzt nicht sofort ein, es kann bis 2 Stunden dauern, bevor die ersten Zeichen der Einwirkung sich einstellen. Diese Zeit kann wesentlich (bis auf eine halbe Stunde) reduziert werden, wenn die Lösung von vornherein mit Rhodanid gesättigt wird, weshalb die Reaktion offenbar autokatalysiert wird. 100 ml Äther lösen bei 20° 1.4 g. Die Reaktion verläuft unter so starker Wärmeentwicklung, dass für Kühlung gesorgt werden muss. Die Ausbeuten sind keineswegs quantitativ und übersteigen nicht 55 % an reinem Rhodanid. Die stark eingeeengte Mutterlauge besitzt den penetranten Geruch des Cyansulfids $(\text{CN})_2\text{S}$, weshalb sich gleichzeitig mit der Rhodanidbildung eine Zersetzung des Rhodans abspielt. Der Kristalläther ist sehr fest gebunden, weshalb das stark hygroskopische Salz mehrere Tage in Vakuum über konz. H_2SO_4 oder P_2O_5 ohne merkbare Veränderung verträgt.

Phenylrhodanid

Aus 32 g Br_2 und 70 g $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ in 100 ml thiophenfreiem Benzol wurde eine Rhodanlösung bereitet, und das Bleihalogenid auf einem Glasfilter von passender Feinheit durch Ausrühren mit 100 ml Benzol in Portionen ausgewaschen. Zu der Lösung wurden 18 g pulverisiertes AlCl_3 gesetzt und umgeschüttelt. Binnen einer halben Stunde trat Zusammenbacken und dann Zerfließen des Chlorids unter so grosser Wärmeentwicklung ein, dass mit Wasser gekühlt wurde. Nach einer halben Stunde enthielt die Lösung, die nun farblos geworden war, nur Spuren von Rhodan, eine orangefarbige schwere Schicht von ungefähr 90 ml hatte sich abgeschieden. Nach einer zweiten Stunde war die Lösung völlig rhodanfrei und enthielt nur geringe Mengen von HSCN. Es wurde nun 50 ml Äther zugesetzt, wodurch die Schichtenbildung aufgehoben wurde. Die homogene Lösung wurde in Portionen und unter lebhaftem Umrühren in eine eisgekühlte Lösung von 100 g KOH in 300 ml Wasser gegossen. Die Benzol-Ätherschicht wurde enthoben, zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen und dann einige Stunden über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum abgetrieben, wobei die Badtemperatur auf 60° gesteigert wurde. Der Rückstand war 17 g einer völlig klaren, gelben Flüssigkeit, die bei Fraktionieren im Vakuum von 15 mm konstant bei 109° siedete und 14 g reines Phenylrhodanid lieferte = 50 %.

Rhodanmesitylen

Aus 16 g Br_2 in 200 + 100 * ml Schwefelkohlenstoff und 36 g $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ wurde eine Rhodanlösung dargestellt und zu dieser 12,0 g destilliertes Mesitylen sowie 9 g AlCl_3 gesetzt. Zusammenbacken von AlCl_3 nach etwa 5 Minuten und dann allmähliches Zerfließen zu einem roten Sirup, dessen Farbe bald dunkler wurde. Nach einer halben Stunde war die Lösung rhodanfrei, enthielt aber etwas HSCN. Sie wurde vom Bodenkörper separiert, zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs blieb als Rückstand eine rötliche Flüssigkeit zurück, die im Vakuum über konz. H_2SO_4 kristallisierte. Ausbeute 3,9 g. Die Substanz wurde zweimal aus warmen Petroläther kristallisiert und schmolz dann bei $71-72^\circ$; Prismen, die bisweilen grosse, warzenförmige Aggregate bilden.

Der braune Bodenkörper wurde in 100 ml Äther gelöst und mit 100 ml Wasser digeriert, wobei Ausfällung einer gelbbraunen Substanz geschah, deren Gewicht nach Waschen und Trocknen 4,7 g betrug. Aus der Ätherlösung konnte nach Waschen mit Wasser und Bicarbonat und Verjagen des Äthers 8 g Substanz isoliert werden, die nach Kristallisieren aus siedendem Petroläther bei 71° schmolz. Totalausbeute an Rohprodukt 11,9 g = 67 %. (Gef. S 18,36; C 67,55; H 6,17. Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{SN}$ (177,15): S 18,10; C 67,74; H 6,26).

Versuche sind angestellt worden, durch Rhodan in Überschuss höhere Rhodanderivate von Mesitylen darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Nur Monorhodan-mesitylen konnte isoliert werden.

 α -Naphthylrhodanid

1. *Katalysator* AlCl_3 . Aus 8,3 g Br_2 in 30 + 40 ml Chloroform (über P_2O_5 destilliert) wurde eine Rhodanlösung hergestellt und zu dieser 6,4 g Naphthalin sowie eine Lösung von 3,0 g AlCl_3 in 4,7 ml Äther und 10 ml CHCl_3 gesetzt. Mischflüssigkeit blassgelb und klar. Nach 5 Minuten war die Temperatur der anfänglich eisgekühlten Lösung über Zimmertemperatur gestiegen und nach 30 Minuten war die Lösung rhodanfrei, jedoch stark HSCN-haltig. 50 ml Wasser wurden in Portionen zugesetzt, was unter Wärmeentwicklung die Ausfällung einer gelbbraunen Substanz bewirkte, deren Gewicht nach Waschen und Trocknen 3,0 g betrug. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser bis zum Verschwinden der HSCN-Reaktion gewaschen und dann mit MgSO_4 getrocknet. Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte als Rückstand eine blassgelbe Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich kristallisierte. Ausbeute 7,6 g; Theor. 9,2. Nach Naphthalin riechend; der Geruch verschwand bei Stehen in Luft. Nach Kristallisieren aus warmen Petroläther war das Präparat farblos und schmolz bei 54° . (Gef. S 17,75; C 71,18; H 3,87. Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{SN}$ (185,12): S 17,32; C 71,36; H 3,81).

2. *Katalysator* $\text{Al}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Rhodanlösung aus 16,8 g Br_2 in 50 + 65 ml CHCl_3 . Zusatz von 12,8 g Naphthalin und 8,4 g $\text{Al}(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Das Rhodanid

* Das zweite Volumen ist das Waschvolumen.

wurde nicht sofort aufgelöst, sondern in einen gelben Niederschlag verwandelt. Nach etwa 10 Minuten setzte die Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, und der Niederschlag wurde rasch aufgelöst. Kühlung mit kaltem Wasser. Nach einer halben Stunde Probe auf $(\text{SCN})_2$ mit negativem Resultat, starke Reaktion hingegen für HSCN. Die sehr hygroskopische Lösung wurde mit 100 ml Wasser in Portionen behandelt, was ohne nennenswerte Wärmeentwicklung die Ausfällung einer hellgelben Substanz bewirkte. Nach Abfiltrieren von dieser wurde die Chloroformlösung mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Rückstand bei Abdestillieren des Lösungsmittels flüssig, erstarrte aber rasch bei Stehen. Gewicht nach Trocknen in Vakuum 16,5 statt 18,5 g. Durch Umkristallisieren aus Petroläther wurden 15,4 g farblose Kristalle ausgewonnen. Schmp. 54° .

Das α -Naphthylrhodanid wurde 1922 von Challenger und Wilkinson⁶ aus α -Trinaphthylwismut und Dirhodan in Äther dargestellt, die entsprechende β -Verbindung 1875 von Billeter⁷ aus β -Naphthylmercaptan und Chlorcyan. Schmp. 35° .

α -Rhodanthiophen

1. *Katalysator* AlCl_3 . Aus 16 g Br_2 in 75 + 90 ml wasserfreiem Äther wurde eine Rhodanlösung bereitet und zu dieser 10,7 g Thiophen (25 % Überschuss) gegeben, sowie unter Kühlung 9 g AlCl_3 , das sich vollständig auflöste. Die Lösung färbte sich sofort grün und eine schwere flüssige Schicht wurde abgeschieden, in der sich der grüne Farbstoff konzentrierte*. Nach beendetem Zusatz von AlCl_3 war die Lösung praktisch rhodanfrei. Nach einigem Stehen in der Kälte wurden 15 ml Wasser zugesetzt, wodurch die Bodenflüssigkeit verschwand und ein weisser kristallisierter Körper, aus hydratisiertem AlCl_3 bestehend, ausgeschieden wurde. Nach Abfiltrieren von diesem wurde der bei der Substitution gebildete Rhodanwasserstoff durch Ausschütteln mit Wasser erschöpfend entfernt und aus der wässrigen Lösung mit CuSO_4 und SO_2 als CuSCN ausgefällt, dessen Gewicht nach Waschen und Trocknen 11,75 statt berechnet 12,16 g betrug. Die gewaschene Ätherlösung wurde nach Trocknen mit MgSO_4 zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann im Vakuum bei einer Badtemperatur von 70° eingeeengt. Gewicht des Rückstands 13,3 g statt der theor. 14,1 g. 63 g in dieser Weise gewonnenes Präparat wurden mit Wasserdampf destilliert, wodurch 62 g = 98 % zurückgewonnen wurden. Nach kurzem Trocknen mit MgSO_4 wurde im Vakuum fraktioniert, wobei die Flüssigkeit ohne nennenswerten Rückstand unter 12 mm bei $108-110^\circ$ siedete. (Gef. S 45,40. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{N}$ (141,17): S 45,13).

2. *Katalysator* $\text{Al}(\text{SCN})_3$, $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Der Versuch wurde in demselben Masstabe wie der vorige ausgeführt mit 7,6 g $\text{Al}(\text{SCN})_3$, das zum grösstem Teil aufgelöst wurde. Keine Grünfärbung der Lösung und keine Schichtenbildung. Die Wärmeentwicklung war gering und nach 1/4 Stunde war die Reaktion abgeschlossen. Die Lösung wurde, wie oben beschrieben, behandelt, und die Ausbeute war ungefähr dieselbe. 31 g lieferten bei Wasserdampfdestillation 29 g, die bei Fraktionieren bei 12 mm bei $108-110^\circ$ siedeten.

Das α -Rhodanthiophen ist früher von Cherbuliez und Giddey⁸ durch Einwirkung von Rhodan auf Chloromercurithiophen oder Quecksilberdithienyl gewonnen worden. Die katalytische Rhodanierung ist aber die weitaus bequemste Methode und gestattet eine schnelle Herstellung in grösseren Quantitäten.

α, α_1 -Dirhodanthiophen

1. *Katalysator* AlCl_3 . Rhodan aus 16 g Br_2 in 75 + 80 ml Äther. 4,2 g Thiophen und 9 g AlCl_3 wurden eingewogen. Anfänglich wurde mit Eis gekühlt. Eine blassgelbe schwere Bodenschicht wurde schnell ausgebildet und in dieser bei Stehen über Nacht Kristalle. Nach zweitägigem Aufbewahren im Eisschrank wurden die Kristalle absepariert, mit kleinen Äthermengen gewaschen und luftgetrocknet. Gewicht 2,3 g. Die ätherische Mutterlauge, die noch etwas $(\text{SCN})_2$ enthielt, wurde nach einigen Tagen mit Wasser von HSCN befreit, mit MgSO_4 getrocknet und der Äther abgetrieben. Dabei trat Kristallisation von 3,0 g Substanz ein; Totalausbeute 5,3 g = 53 %. Die Substanz wurde in warmem Benzin gelöst und kristallisierte bei Abkühlen in glänzenden Blättern.

* Wenn zu einer ätherischen Lösung von HSCN AlCl_3 gesetzt wird, tritt sofort Schichtenbildung ein, ebenso aus einer ätherischen HCl -Lösung und $\text{Al}(\text{SCN})_3$.

Schmp. 87–88°. (Gef. S 48,64; C 36,22; N 14,35; H 1,18. Ber. für $C_6H_2S_2N_2$ (198,26): S 48,52; C 36,32; N 14,13; H 1,02).

2. *Katalysator* $Al(SCN)_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Rhodan aus 16 g Br_2 in 75 + 95 ml Äther und Zusatz von 4,2 g Thiophen und 8 g Al-Rhodanid. Dieses wurde bei Umschütteln teilweise aufgelöst. Die Lösung färbte sich allmählich rot. Nach 3-tägigem Verwahren in der Kälte enthielt die Lösung nur kleine Mengen von $(SCN)_2$. Nach weiteren 3 Tagen wurde vom Bodenkörper abfiltriert, dieser mit Äther gewaschen und der Waschäther zusammen mit der Hauptlösung erschöpfend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit $MgSO_4$ wurde der Äther abdestilliert, wobei Kristallisation eintrat. Ausbeute 4,1 g. Wurde zunächst aus siedendem Benzin und dann aus Tetrachlorkohlenstoff kristallisiert und daraus in grossen Blättern erhalten. Schmp. 87–88°.

Das Dirhodanthiophen ist mit einer gewissen Vorsicht handzuhaben, da es schwere Hautentzündungen mit Blasenbildung hervorrufen kann.

Die Dirhodanierung von Thiophen hat einen wesentlich glatteren Verlauf in Schwefelkohlenstoff als in Äther, und dieser Umstand veranlasste mich, eine Rhodanierung in diesem Solvenz mit Rhodan und Thiophen im Molverhältnis 4 : 1 zu prüfen. Binnen 4 Stunden waren sowohl $(SCN)_2$ wie HSCN aus der Lösung verschwunden und von dem lichtroten Bodenkörper von sirupöser Konsistenz aufgenommen. Weder aus diesem noch aus der Lösung konnte aber ein Tetrarhodanthiophen isoliert werden, sondern lediglich das Dirhodanid. Katalysator war bei diesem Versuch $AlCl_3$.

α, α_1 -Dirhodanpyrrol

Eine Rhodanlösung wurde aus 16 g Br_2 in 75 + 80 ml thiophenfreiem Benzol bereitet und dazu die äquivalente Menge, 3,35 g, vakuumdestilliertes Pyrrol gegeben. Die anfänglich blassgelbe Farbe der Mischflüssigkeit wurde allmählich vertieft und nach etwa 1/4 Stunde trat Kristallisation ein. Nach etwa 3 Stunden wurde die Mutterlauge von den Kristallen abgesogen, diese mit etwas Benzol gewaschen und luftgetrocknet. Gewicht 3,1 g. Die stark HSCN-haltige Mutterlauge wurde mit Wasser dreimal ausgeschüttelt und mit $MgSO_4$ getrocknet. Durch Einengen der Lösung im Vakuum konnten weitere 3,1 g isoliert werden. Die beiden Fraktionen wurden getrennt umkristallisiert, zunächst aus warmen Wasser, dann aus Tetrachlorkohlenstoff, wodurch der Schmelzpunkt zuletzt auf 114° erhöht werden konnte. Kleine, farblose, verfilzte Prismen. Die Substanz ist bei Ausschluss von Licht gut haltbar. (Gef. S 35,31; C 39,86; N 23,20; H 0,91. Ber. für $C_6H_3S_2N_3$ (181,19): S 35,39; C 39,74; N 23,37; H 1,66).

Das Dirhodanpyrrol ist auch aus Äther mit guter Ausbeute erhalten worden. Da die Löslichkeit in Äther wesentlich grösser als in Benzol ist, tritt in diesem Fall kein direktes Auskristallisieren ein.

N-Methyl-dirhodanpyrrol

1,8 g Dirhodanpyrrol, Schmp. 113–114°, wurden in 20 ml H_2O suspendiert, eisgekühlt und dann 10 ml ebenfalls gekühlte 1-molar NaOH zugegeben. Das Rhodanid löste sich teilweise unter schwacher Rotfärbung. Es wurde nun sofort 1,26 g Dimethylsulfat zugeben und energisch umgeschüttelt. Allmählich Ausscheidung von farblosen Kristallen, die flüssige Phase verschwand, ebenso die rote Farbe der Lösung. Der Kristallniederschlag wurde allmählich sehr voluminös. Nach einigen Stunden wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und vakuumgetrocknet. Zwei solche Versuche gaben 3,56 statt 3,9 g = 91 %. Das Rohprodukt wurde wiederholt umkristallisiert, zunächst aus Wasser, in dem die Löslichkeit gering ist, und dann aus Äther. Die Auflösung von 1,37 g verlangte 100 ml Äther. Bei Verjagen des Äthers trat Kristallisation in farblosen Prismen ein; Ausbeute 0,92 g, Schmp. 118–119°. (Gef. S 32,75; C 43,08; H 2,63. Ber. für $C_7H_5S_2N_3$ (195,18): S 32,85; C 43,04; H 2,58).

Rhodanierung von Phenol

Katalysator $Al(SCN)_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Rhodanlösung aus 16,8 g Br_2 in 75 + 90 ml Äther und 9,4 g Phenol, sowie 3,5 g Al-Rhodanid. Momentane Einsetzung der Reaktion unter starker Wärmeentwicklung, weshalb in Eisbad gekühlt wurde. Probe auf $(SCN)_2$ nach 5 Minuten mit negativem Resultat. Der Katalysator war dann zum grössten Teil aufgelöst und die Lösung fast farblos. Wurde von HSCN durch wiederholtes Ausschütteln mit

Wasser befreit. Das Waschwasser wurde bis zur Trockenheit vakuumdestilliert und das Destillat mit AgNO_3 vollständig gefällt. Gewicht des AgSCN nach Waschen und Trocknen bei 60° 16,59 g = 0,1 Mol. Das bei der Substitution gebildete HSCN war also quantitativ als solches zugegen. Die gewaschene Ätherlösung lieferte nach Trocknen und Verjagen des Äthers als Rückstand eine blassgelbe Flüssigkeit, die bei Aufbewahren im Vakuum bald erstarrte. Gewicht 14,1 statt theor. 15,1 g für Rhodanphenol. Zwecks Reinigung wurde zunächst aus warmem Benzin kristallisiert, aus dem die Substanz (Anhydrid) als blassgelbe kleine Prismen von Schmp. 61° fiel. Die weitere Reinigung geschah über das Halbhydrat $\text{NCS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$. 11 g Substanz wurden in 100 ml Benzol gelöst und das doppelte der für das Halbhydrat berechneten Wassermenge zugesetzt. Beim Umrühren trat bald Auskristallisieren ein. Nach zweitägigem Stehen wurden die farblosen Kristalle abgetrennt, mit etwas Benzol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute etwa 80 %. Zur vollständigen Reinigung wurde einmal aus warmem Wasser umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Schmp. $53-54^\circ$. (Gef. S 19,08; C 52,29; H 3,89. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{1,5}\text{SN}$ (160,12): S 20,02; C 52,46; H 3,78). Das Entwässern des *p*-Rhodanphenolhydrats kann entweder durch längeres Aufbewahren im Vakuum über konz. H_2SO_4 oder Trocknen der ätherischen Lösung durchgeführt werden. Schliesslich wird einmal aus siedendem Benzin umkristallisiert. Schmp. $61-62^\circ$. (Gef. S 21,34. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{OSN}$ (151,12): S 21,22).

Die Rhodanierung von Phenol mit Al-Rhodanid als Katalysator kann auch gut in Benzol geschehen, nur tritt hier die Komplikation ein, dass das Rhodanphenol sich teilweise mit dem Katalysator zu einer schwerlöslichen Substanz verbindet. Die Ausbeute ist vorzüglich.

Statt des Rhodanids kann AlCl_3 verwendet werden, und die Reaktion ist genau wie oben beschrieben durchzuführen. In Benzol bleibt jedoch die Ausfällung einer schwerlöslichen Verbindung von AlCl_3 und Rhodanphenol aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine Methode zur katalytischen Rhodanierung von aromatischen Stoffen ausgearbeitet. Als Katalysatoren dienten AlCl_3 und $\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, von denen das Chlorid am wirksamsten ist. Höchstens zwei Rhodangruppen konnten in einen aromatischen Kern eingeführt werden.

Die Komplexbildungstendenz der Al-Halogenide sowie die Neigung von Rhodan und Rhodanwasserstoff zur Polymerisation bewirken gewisse Erscheinungen, die die eigentliche Substitution begleiten.

An zwei auch ohne Katalyse rhodanierbaren Substanzen, *Pyrrrol* und *Phenol*, wurde festgestellt, dass durch Katalyse der Rhodanierungsgrad nicht erhöht werden kann.

Da die Rhodangruppe leicht durch Reduktion in die Mercaptogruppe und durch Oxydation in Sulfonsäure übergeführt werden kann, bietet die neue Methode ein Verfahren zur Einführung von Schwefel in einen aromatischen Kern.

Für die Ausführung von Mikroanalysen danke ich Herrn Lic. Phil. *L. Schotte*.

LITERATUR

1. Söderbäck, E. *Studien über das freie Rhodan*, Diss. Uppsala 1918.
2. Wood, J. L. und Fieser, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2323.
3. Söderbäck, E. *Ann.* **419** (1919) 280.
4. Kaufmann, H. P., Oehring, N. und Clauberg, A. *Arch. Pharm.* **266** (1928) 197, S. 217.
5. Söderbäck, E. *Ann.* **419** (1919) 249.
6. Challenger, F. und Wilkinson, J. F. *J. Chem. Soc.* **121** (1922) 91.
7. Billeter, O. *Ber.* **8** (1875) 462.
8. Cherbuliez, E. und Giddey, C. *Helv. Chim. Acta* **35** (1952) 160.

Eingegangen am 12. August 1954.