

142. Peter Claësson: Ueber eine Verbindung zwischen Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung über Rhodanessigsäure¹⁾ habe ich erwähnt, dass diese unkrystallisirbare Säure, namentlich wenn sie nicht ganz wasserfrei ist, leicht in einen festen, sehr schwerlöslichen Körper übergeht. Die Analyse gab Veranlassung anzunehmen, dass diese Verbindung eine polymere Form der Rhodanessigsäure wäre; Mangel an Material hinderte mich jedoch, damals diese Verbindung näher zu untersuchen.

Ich habe nachher gefunden, dass meine damals ausgesprochene Ansicht nicht richtig ist, und werde daher diese Verbindung hier etwas eingehender besprechen.

Die erwähnte Verbindung wird erhalten, wenn man eine Aetherlösung der Rhodanessigsäure verdunstet. Nach Entfernung des Aethers geseht das Ganze bei gelindem Erhitzen zu einer festen Masse, welche durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt wird. Der so erhaltene Körper ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich und auch in warmem sehr schwerlöslich. Längere Zeit mit Wasser gekocht, und besonders leicht durch Salzsäure, wird sie in Carbaminthioglycolsäure resp. ihre Spaltungsprodukte: Thioglycolsäure, Kohlensäure und Ammoniak, übergeführt. Sie schmilzt bei 149°, wobei Zersetzung eintritt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche mit der Formel $\text{HOCOCH}_2\text{SCN} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden	
C	28.57	28.65	28.61 pCt.
H	3.17	3.42	3.34 -
S	25.40	25.60	

Die procentische Zusammensetzung des Körpers liegt somit in der Mitte zwischen Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure.

Die Verbindung ist eine Säure, welche leicht auch von kohlen-sauren alkalischen Erden neutralisirt wird. Sie wird aber dabei leicht in Carbaminthioglycolsäure übergeführt. Salze dieser Säure konnte ich daher mit Sicherheit nicht erhalten.

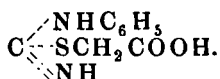
Zu Metallsalzen verhält sich die Säure vollständig ähnlich wie Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure, d. h., sie geht in Metallverbindungen der Thioglycolsäure über unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Ammoniak.

Die Säure ist somit eine additionelle Verbindung von Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure und entsteht aus der ersteren,

¹⁾ Diese Berichte X, 1346.

wenn diese wegen Mangels an Wasser nicht vollständig in Carbaminthioglycolsäure übergeführt werden kann.

Ich werde nun versuchen, die Constitution dieser Verbindung festzustellen. Vor einigen Jahren hat Nencki¹⁾ aus Monochloressigsäure und Rhodanwasserstoffsäure die Carbaminthioglycolsäure erhalten. Nimmt man aber Monochloressigsäure, Rhodanammonium und Anilin, so entsteht nach Nencki und Jäger²⁾ Phenylcarbodiimidthioglycolsäure:



Der Bau dieser Verbindungen ist von ihnen zwar richtig erkannt, indessen ist dieses nicht der Fall mit ihrem Entstehungsprocesse. Nencki und Jäger haben nämlich nicht erkannt, dass ihre Verbindungen aus in erster Hand entstandener Rhodanessigsäure durch Addition von resp. Wasser und Anilin sich bilden.

Sowohl durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Rhodanwasserstoffsäure wie auf Rhodanammonium entsteht primär Rhodanessigsäure, wovon ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe. Diese geht in wässriger Lösung, wie ich früher gezeigt habe, bei niedriger Temperatur in Carbaminthioglycolsäure, bei höherer in Thioglycolsäure über. Bei Anwesenheit von Anilin aber geht sie in Jäger's Phenylcarbodiimidthioglycolsäure über. Dass dies wirklich der Fall ist, lässt sich leicht experimentell zeigen. Setzt man zu einer Aetherlösung von Rhodanessigsäure Anilin, so krystallisirt sogleich Jäger's Verbindung aus und zwar vollständig rein. Genau in derselben Weise verbinden sich nun Rhodanessigsäure und Carbaminthioglycolsäure unter einander. Die Constitution dieser Verbindung ist somit der Formel



gemäss und ihr Name folglich Carboimidocarbamindithioglycolsäure.

143. Peter Claësson: Ueber Rhodanuressigsäure.

(Eingegangen am 21. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Destillation des Rhodanessigäthers erhielt Heintz³⁾ als Rückstand in der Retorte einen schwarzen Körper, aus welchem eine farblose, krystallisirbare Verbindung dargestellt werden konnte. Da

¹⁾ Journ. pr. Chem. [2] 16, 1.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] 16, 17.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 228