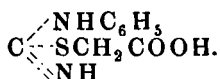


wenn diese wegen Mangels an Wasser nicht vollständig in Carbaminthioglycolsäure übergeführt werden kann.

Ich werde nun versuchen, die Constitution dieser Verbindung festzustellen. Vor einigen Jahren hat Nencki<sup>1)</sup> aus Monochloressigsäure und Rhodanwasserstoffsäure die Carbaminthioglycolsäure erhalten. Nimmt man aber Monochloressigsäure, Rhodanammonium und Anilin, so entsteht nach Nencki und Jäger<sup>2)</sup> 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 Heintz<sup>3)</sup> als Rückstand in der Retorte einen schwarzen Körper, aus welchem eine farblose, krystallisirbare Verbindung dargestellt werden konnte. Da

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 16, 1.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Chem. [2] 16, 17.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 186, 228

sie dieselbe Zusammensetzung wie Rhodanessigäther hatte, wurde sie Pseudorhodanessigäther genannt. Heintz führte die Verbindung erst in Kali- dann in ein Bleisalz über. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Da er aber aus dem Filtrate zwei verschiedene Verbindungen erhielt, deren Analysen Zahlen gaben, die nicht mit der Rhodanessigsäure passten, wurde die weitere Untersuchung aufgegeben.

Vor einigen Jahren habe ich diese Verbindung als polymere Form des Rhodanessigäthers ausgesprochen. Nachfolgendes soll dieses näher motiviren.

Bei der Destillation des Rhodanessigäthers färbt sich dieser bald intensiv roth. In der Retorte bleibt eine übelriechende, pechähnliche Masse zurück. Bei wiederholter Destillation wird bald die ganze Verbindung zersetzt. Die Destillationsrückstände werden in siedendem Aether gelöst und der Aether langsam verdunstet. Dadurch geht der gebildete polymere Rhodanessigäther in krystallinische Form über. Nachher wird wiederholt mit verdünnter Natronlauge behandelt, welche die übelriechenden Nebenprodukte und die Farbstoffe löst. Der rückständige, noch dunkel gefärbte Aether wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Schwefelkohlenstoff schliesslich völlig weiss und rein.

Die so erhaltene Verbindung krystallisirt aus Aether in schönen Nadeln, Schmelzpunkt  $81^{\circ}$ . Es ist eine dreifach polymere Form des Rhodanessigäthers, wie folgende Eigenschaften näher angeben.

Die freie Rhodanuessigsäure wird erhalten, wenn man eine kalte Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure versetzt. Sie krystallisirt dann bald in schönen Nadeln aus. Auch von Alkohol und Aether wird sie in der Wärme gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei  $199.5^{\circ}$ , wobei sie zu einer blutrothen Masse zersetzt wird. Wie zu erwarten war, zeigte sie die procentische Zusammensetzung der Rhodanessigsäure. Sie krystallisirt ohne Krystallwasser.

Der Rhodanuessigäther wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt, wobei das Kalisalz sogleich auskrystallisirt. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol und concentrirter Kalilauge unlöslich.

Mit Ausnahme von den Alkalisalzen sind die meisten übrigen in Wasser schwer oder unlöslich. Die freie Säure giebt mit essigsauerm Bleioxyd eine krystallinische, mit salpetersauerm Silberoxyd eine amorphe Fällung. Das Kalisalz giebt amorphe Niederschläge mit Eisenoxyd-, Kobalt-, Cadmium-, Zink- und Kupfersalzen. Ich erwähne hier nur die Baryumsalze, um die Tribasicität der Säure zu zeigen.

Das neutrale Baryumsalz krystallisirt bald aus einer vermischten Lösung von Chlorbaryum und dem Kalisalz in kleinen, kurzen,

in Wasser beinahe unlöslichen Prismen aus. Es krystallisirt mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Das doppeltsaure Baryumsalz wird erhalten, wenn man eine Lösung von Chlorbaryum und Kalisalz mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einiger Zeit krystallisirt dieses Salz in ziemlich grossen Prismen aus. Es hat 2 Moleküle Krystallwasser.

Die am meisten charakteristische Eigenschaft der Rhodanessigsäure ist die leichte Zersetzung in Cyanursäure und Thioglycolsäure. Man braucht nur die Säure einige Zeit im Wasserbade mit gewöhnlicher verdünnter Salzsäure zu erwärmen, so wird diese Zersetzung ganz vollständig. Die Cyanursäure krystallisirt aus, die Thioglycolsäure bleibt in der Mutterlauge. Beide konnten als solche leicht erkannt werden.

Die Verbindung verhält sich somit vollständig analog dem neulich von A. W. Hofmann <sup>1)</sup> entdeckten polymeren Rhodanmethyl. Merkwürdig ist die Entstehung der Cyanursäure bei so niedriger Temperatur. Entweder ist diese Säure wirklich eine Hydroxylverbindung, oder es geht die „wahre Cyanursäure“ in die isomere Imidverbindung bei sehr niedriger Temperatur über.

Da es nach Liebermann und Lange's <sup>2)</sup> Untersuchungen ohne Zweifel festgestellt ist, dass Volhard's Senfölessigsäure das Anhydrid von Carbaminthioglycolsäure und die wahre Senfölessigsäure somit bis jetzt unbekannt ist, habe ich selbstverständlich in den Destillationsprodukten des Rhodanessigäthers nach dieser Säure gesucht.

Bei der Destillation des Rhodanessigäthers werden sehr viele Produkte gebildet. Als Rückstand in der Retorte bleiben zugleich mit dem polymeren Aether grosse Mengen amorpher Farbstoffe, die zugleich mit anderen schwefelhaltigen Produkten, worunter auch Dithioglycolsäure, in die Natronlösung übergehen. Das Destillat zeigt den furchtbaren Geruch der Carbylamine. Ich habe darin mit Sicherheit folgende Körper gefunden: Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Thidiglycolsäureäther, Rhodanacetyl, Aethylcarbylamin, wahrscheinlich auch Propionitril und Cyansulfid. Zudem entwickeln sich bei der Destillation bedeutende Mengen eines Gases, welches sich als reines Cyangas auswies. Die Zersetzung des Rhodanessigäthers in der Hitze ist somit sehr verwickelt, und einige Produkte zeigen, dass diese theilweise sehr weitgeht. Spuren einer Senfölverbindung habe ich aber nicht gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 1349.

<sup>2)</sup> Ebendasselbat XII, 1588.