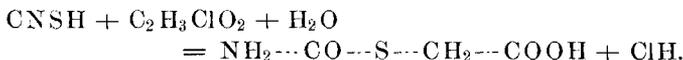


## 512. M. Nencki: Ueber die Rhodaninsäure.

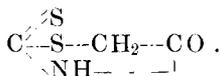
(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich die Einwirkung der Chloressigsäure auf Sulfoeyansäure, sowie ihre Salze untersucht und gefunden, dass beim Eindampfen der wässerigen Lösungen der freien Sulfoeyansäure und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade die Carbaminsulfoglycolsäure gebildet werde, entsprechend der Gleichung:



Beim Erwärmen dagegen von wässerigen Lösungen der Chloroessigsäure und Rhodanammonium entsteht unter stürmischer Reaction eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O}$ , von mir Rhodaninsäure genannt. Die Bildung der Rhodaninsäure formulirte ich folgendermaassen:  $(\text{CNS} \cdot \text{NH}_4)_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{ClH}$ ; und gestützt auf die Eigenschaften der Rhodaninsäure und ihre Reactionen, betrachtete ich sie als eine ätherartige Verbindung von Sulfoglycolsäure und Sulfoeyansäure =  $\text{HS---CH}_2\text{---CO---S---CN}$ .

Nun hat Liebermann<sup>2)</sup> in seinen theoretischen Betrachtungen über die Constitution der Sulfohydantoïne und der Sulfuretane, auch bezüglich der Rhodaninsäure die Ansicht ausgesprochen, dass sie nicht als eine ätherartige Verbindung der Sulfoeyansäure aufzufassen sei und formulirte ihre molekulare Zusammensetzung durch folgende Strukturformel:



Die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure schliesst die Gegenwart der Sulfoeyangruppe darin aus. Ich habe aber schon damals gesehen, dass Rhodaninsäure mit verdünnten Alkalien erwärmt, hernach angesäuert und mit Eisenchlorid versetzt die für Sulfoeyansäure charakteristische Rothfärbung zeigte, wesshalb ich auch die Liebermann'sche Strukturformel für unrichtig hielt. Durch andere, mich mehr interessirende Arbeiten jedoch in Anspruch genommen, habe ich die genauere Untersuchung der Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure bis in die letzte Zeit verschieben müssen. Die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure ist inzwischen in die Lehrbücher übergegangen. So finde ich sie z. B. in dem Handbuch von Beilstein. Im verflossenen Sommer habe ich meinen Assistenten,

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 16, 1876.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1594.

Herrn Dr. Bourquin veranlasst, die Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure bei der Hydratation, sowie auch die inzwischen von mir beobachteten Verbindungen der Rhodaninsäure mit Aldehyden genauer zu untersuchen. Ich erlaube mir nun im Folgenden kurz die von Herrn Bourquin erhaltenen Resultate mitzutheilen, ausführlicher sind sie in seiner Doktordissertation<sup>1)</sup> beschrieben.

#### Die Benzyliden- und Aethylidenrhodaninsäure.

Die Benzylidenrhodaninsäure wird zweckmässig auf folgende Weise bereitet: 10 g Rhodaninsäure werden in der fünffachen Menge 90-procentigen Alkohols gelöst, die Lösung mit 30 g concentrirter Schwefelsäure vermischt und hierauf auf dem Wasserbade mit 15 g Benzaldehyd unter Umrühren allmählich versetzt. Beim Erkalten, sofort aber nach Wasserzusatz scheidet sich das neue Produkt in gelben Nadeln aus, welche abfiltrirt und mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen werden. Mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt die Substanz constant bei  $200^{\circ}$  (uncorrigirt). Die Elementaranalysen führten zu der Formel:  $C_{10}H_7NS_2O$ , wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

|          | Theorie | Gefunden |            |
|----------|---------|----------|------------|
| $C_{10}$ | 54.29   | 54.60    | 54.70 pCt. |
| $H_7$    | 3.16    | 3.65     | 3.63 »     |
| $N$      | 6.34    | 6.47     | — »        |
| $S_2$    | 28.96   | 29.12    | 28.54 »    |

Die Bildung der Rhodaninsäure geschieht demnach nach der Gleichung:  $C_3H_3NS_2O + C_6H_5CHO = C_{10}H_7NS_2O + H_2O$ .

Die Ausbeute beträgt mehr als 90 pCt. der theoretisch berechneten Menge. Die Benzylidenrhodaninsäure giebt mit Alkalien krystallinische Salze, die jedoch nur in concentrirten Alkalien schwer löslich, in Wasser und Alkohol dagegen zerflüsslich sind, wesshalb es nicht möglich war, sie frei von überschüssigem Alkali zu erhalten. Die alkoholische Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung vermischt, giebt einen gelbgrünen amorphen Niederschlag, der sich beim Trocknen ein wenig schwärzt und dessen Zusammensetzung der Formel:  $C_{10}H_6AgNS_2O$  entspricht. Auch mit Blei giebt die Benzylidenrhodaninsäure ein in Wasser unlösliches amorphes Salz.

Aethylaldehyd oder Aldehydammoniak giebt mit Rhodaninsäure eine der Benzylidenrhodaninsäure analoge Verbindung. Sie wird auf folgende Weise bereitet: 1 Gewichtstheil Aldehydammoniak und 1 Gewichtstheil Rhodaninsäure werden in der dreifachen Menge warmen, 90-procentigen Alkohols aufgelöst, hierauf mit 4 Gewichtstheilen roher

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation. Bern 1884.

Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Einwirkung wird die Flüssigkeit mit viel Wasser gemischt, wobei das neue Produkt in feinen gelben Nadeln sich abscheidet. Die Krystalle werden abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Auch hier wird die Aethylidenrhodaninsäure erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Die Substanz, die ebenfalls die Eigenschaften einer Säure besitzt, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien, woraus sie durch stärkere Säuren unverändert abgeschieden wird. Im Capillarrohr schmilzt sie bei 147—148° C. Der Formel  $C_5H_5S_2NO$  entspricht die Bildungsgleichung Rhodaninsäure + Aethylaldehyd — Wasser.

|                | Theorie | Gefunden |            |
|----------------|---------|----------|------------|
| C <sub>5</sub> | 37.73   | 37.4     | 38.16 pCt. |
| H <sub>5</sub> | 3.14    | 3.45     | 3.25 »     |
| S <sub>2</sub> | 40.25   | 40.37    | 40.65 »    |
| N              | 8.88    | 8.90     | — »        |
| O              | 10.00   | —        | —          |

Eine alkoholische Lösung der Aethylidenrhodaninsäure mit alkoholischer Bleizuckerlösung vermischt, giebt einen gelben, amorphen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet 39.54 pCt. Blei enthält. Die Formel  $(C_5H_4NS_2O)_2Pb$  verlangt 39.57 pCt. Blei.

Schon durch kurzes Erwärmen mit Alkalien wird sowohl die Aethyliden- wie die Benzylidenrhodaninsäure zersetzt, wobei unter Aufnahme von Wasser Aethylaldehyd resp. Benzaldehyd regenerirt werden. Gleichzeitig wird auch die Rhodaninsäure durch Alkali in die weiter unten zu beschreibenden Produkte zersetzt. Auch Salicylaldehyd, sowie Paraoxybenzaldehyd geben ebenfalls krystallisirende Condensationsprodukte, wenn sie mit Rhodaninsäure in alkoholischer Lösung und concentrirter Schwefelsäure erwärmt werden. Diese Produkte wurden jedoch nicht analysirt.

#### Die Spaltungsprodukte der Rhodaninsäure.

Mit Wasser im offenen Gefässe längere Zeit gekocht, bleibt Rhodaninsäure unverändert. Wird sie jedoch im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, so findet nach mehreren Stunden vollkommene Zersetzung statt. 3—4 g Rhodaninsäure wurden mit dem 3-fachen Gewichte destillirten Wassers im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhitzt. Nach 3—4 Stunden ist die Rhodaninsäure zersetzt und die fast farblose Flüssigkeit enthält keine ungelösten Bestandtheile mehr.

Beim Aufblasen des Rohres bemerkt man einen starken Druck, es entweicht ein farbloses, höchst unangenehm und stark riechendes

Gas, dessen Geruch an Schwefelwasserstoff und Mercaptan erinnert. Um genau die Zusammensetzung des Gases zu kennen, haben wir in einer zweiten Operation das Einschmelzrohr zuerst in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gut abgekühlt, die Capillarspitze mit einem Kautschukschlauch überzogen und nach dem Abbrechen der Spitze die entweichenden Gase in eine klare, frisch bereitete Barytlösung geleitet. Das entweichende Gas trübte stark das Barytwasser, als Zeichen vorhandener Kohlensäure. Der Niederschlag übrigens, abfiltrirt und mit Salzsäure behandelt, löste sich darin unter Aufbrausen. Das Barytwasser, mit essigsauerm Blei vermischt, gab sogleich einen Niederschlag von Schwefelblei. Wir erwarteten ebenfalls die Gegenwart der Blausäure, wir erhielten jedoch bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Eisenoxyduloxyd kein Berliner Blau.

Die Flüssigkeit im Rohre giebt schon in der Kälte mit Natronlauge versetzt reichlich Ammoniak. Andererseits wird eine Probe der Flüssigkeit mit Eisenchlorid tief dunkelroth, welche Färbung nach Zusatz von Ammoniak in's Violette übergeht. Es ist dies nach der Beobachtung von Andreasch <sup>1)</sup> eine speciell für die Sulfoglycolsäure charakteristische Reaction. Die Flüssigkeit, worin sich voraussichtlich sulfoglycolsaures Ammon befand, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether extrahirt; die ätherische Lösung hinterliess eine syrupige Flüssigkeit. Dieser syrupige Rückstand wurde zunächst mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert und hierauf durch Erhitzen mit Bleilösung in das in weissen Prismen krystallisirende Bleisalz verwandelt, das, wie zu erwarten war, das basische Salz der Sulfoglycolsäure war. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag über Schwefelsäure getrocknet, gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

|    | Gefunden | Ber. für C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S O <sub>3</sub> Pb |
|----|----------|--|
| C  | 8.36     | 8.08 pCt.  |
| H  | 0.83     | 0.67 >   |
| Pb | 69.26    | 69.69 >  |

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass Rhodaninsäure mit Wasser unter Druck bei 200° C. erhitzt, der Hauptsache nach nach folgender Gleichung zerfällt:



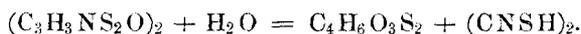
Von Alkalien wird die Rhodaninsäure sehr leicht zersetzt. Wir haben wie folgt operirt: 10 g Rhodaninsäure wurden mit dem 20fachen Gewichte 10proc. Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Flüssigkeit etwa 80° erreicht hat, ist in derselben schon nach kurzer Zeit keine Rhodaninsäure mehr nachweisbar. Wir haben

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1335.

daher die Lösung nur so lange erwärmt, bis in einer herausgenommenen und angesäuerten Probe beim Kochen mit Eisenchlorid kein Farbstoff mehr gebildet wurde. Bei dieser Zersetzung der Rhodaninsäure entsteht weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniak. Die Lösung wurde jetzt genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, aus schwefelsaurem Kali und den organischen Kalisalzen bestehend, mit heissem absolutem Alkohol digerirt und filtrirt. Aus dem braunrothen Filtrat krystallisirt an der Wand des Gefässes in festen Krusten das Kalisalz einer neuen Säure, während das zweite Spaltungsprodukt, nämlich Rhodankalium in der Lösung bleibt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit kaltem Alkohol vollkommen ausgewaschen, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die farblosen Krystalle sind in Wasser leicht löslich, enthalten Schwefel, aber keinen Stickstoff und geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

Die von den Krystallen des stickstofffreien Kalisalzes abfiltrirte Lauge zeigt mit Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaktion und bei hinreichendem Verdunsten auf dem Wasserbade hinterbleibt ein hygroskopisches, in rhombischen Säulen krystallisirendes Kalisalz, das nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwar nicht ganz farblos erhalten wurde, hingegen durch die Elementaranalyse, Auftreten des Geruchs nach Sulfoocyansäure beim Erwärmen mit Mineralsäuren, Bildung von Persulfoocyansäure, Darstellung des sulfoocyansauren Bleis, sowie endlich die Eisenchloridreaktion hinreichend als Rhodankalium charakterisirt wurde. Auch die Kalium- und Schwefelbestimmung in dem Produkte ergab mit der Formel des Rhodankaliums übereinstimmende Zahlen. Gefunden K 39.73, S 32.64 pCt. Berechnet für CSNK 40.20 pCt. K und 32.98 pCt. S.

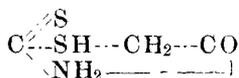
Nicht so leicht konnte die Zusammensetzung des in Alkohol schwer löslichen, stickstofffreien Kalisalzes ermittelt werden. Aus den Analysen desselben, sowie des daraus dargestellten Blei- und Kalksalzes geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die freie Säure nach der Formel  $C_4H_6S_2O_3$  zusammengesetzt, d. h. ein Anhydrid der Sulfolglycolsäure  $\left( \begin{array}{c} \text{SH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \diagdown \\ \text{SH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CO} \diagup \end{array} \right) \text{O}$  ist. Die Zersetzung der Rhodaninsäure durch Alkalien wird dann durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Ich behalte mir vor, die genauere Beschreibung dieser Säure sowie ihrer Salze in der nächsten Zeit zu bringen.

Überblickt man die erhaltenen Resultate, so beweist znnächst die Thatsache, wonach schon durch gelindes Erwärmen mit Alkalien aus der Rhodaninsäure die Schwefelcyansäure abgespalten werden

kann, dass in der Rhodaninsäure zweifellos die Sulfoeyangruppe enthalten sein muss. Berücksichtigt man ferner, dass die Rhodaninsäure, mit Wasser auf 200° erhitzt, glatt in Sulfoglycolsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerfällt, und ferner bei der Zersetzung mittelst Alkalien ausser Sulfoeyansäure aller Wahrscheinlichkeit nach nur das Anhydrid der Sulfoglycolsäure entsteht, so ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit, dass die Rhodaninsäure die Strukturformel  $\text{HS} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COS} \cdots \text{CN}$  haben muss und folglich die Liebermann'sche Annahme, es sei die Rhodaninsäure nach der Formel



zusammengesetzt, unrichtig ist.

Die Molekularstruktur der aldehydischen Derivate der Rhodaninsäure ergibt sich daraus wie folgt:



Bern, im September 1884.

### 513. Oskar Widman: Ueber die Nitrocumenylacrylsäuren und ihre Derivate.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem mir heute zugegangenen Hefte dieser Berichte finde ich eine Mittheilung von A. Einhorn und W. Hess, welche unter anderem auch Beschreibungen über einige auch von mir schon untersuchte Verbindungen enthält. Vor mehr als einem Jahre begann ich nämlich eine Untersuchung über die Nitrocumenylacrylsäuren und Derivate davon und habe gegenwärtig eine grosse Reihe von Verbindungen studirt. Um einer Collision für die Zukunft möglichst vorzubeugen, sehe ich mich schon jetzt gezwungen, darüber vorläufig zu berichten, und werde baldmöglichst die näheren Beschreibungen redigiren, wozu ich augenblicklich nur wenig Zeit habe.

Betreffend die Darstellung von der Cumenylacrylsäure erwähne ich jetzt nur, dass ich nach meinem Verfahren stets kleine Mengen