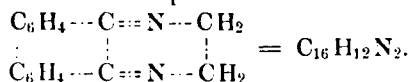


wobei reichlich krystallinische Substanz ausfiel, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in lichtgelblichen Nadelchen vom Schmelzpunkte 180.5^o erhalten wurde und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirte.

Diese Substanz löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften, und wird ihr lang und schönadlig krystallisirendes Salzsäuresalz schon beim mässigen Erwärmen oder durch Wasser rasch zersetzt.

Die Analyse der Base entsprach der erwarteten Formel:



	Berechnet	Gefunden
C	82.76	82.69 pCt.
H	5.17	5.11 »
N	12.06	12.41 »

Noch habe ich constatirt, dass das Aethylendiamin auch auf Benzil, Benzochinon und das Natriumsalz der Dioxyweinsäure unter Bildung stickstoffhaltiger Körper leicht einwirkt, zudem durch Cyangas in eine krystallinische Substanz übergeht.

Nicht unähnliche Reactionen sind wohl auch für das Diäthylendiamin zu gewärtigen.

Weitere Ausdehnung der Versuche und einlässliche Mittheilung werden vorbehalten.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

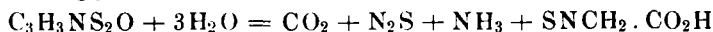
24. J. Ginsburg und S. Bondzynski: Ueber die Rhodaninsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in der letzten Nummer dieser Berichte S. 3242 veröffentlichten Beobachtungen von J. M. Lovén über die Synthese einer schwefelsubstituirtten Zimmtsäure, veranlassen uns hier kurz die Resultate unserer Untersuchung über die Spaltungsproducte der Rhodaninsäure und ihrer Derivate mitzuthemen.

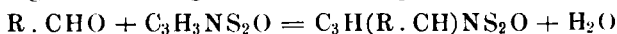
In seiner Arbeit über die Rhodaninsäure, die von Prof. Nencki in dem Jahrgange 1884 S. 2277 dieser Berichte veröffentlicht wurde, gelangte Hr. Bourquin zu folgenden Resultaten:

1. Mit Wasser auf 200° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, zerfällt die Rhodaninsäure in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Sulfoglycolsäure:



2. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird die Rhodaninsäure in Sulfocycansäure und eine krystallinische, stickstofffreie Säure gespalten, deren Zusammensetzung Bourquin nicht genau feststellen konnte.

3. Mit Aldehyden bei Gegenwart wasserentziehender Mittel giebt die Rhodaninsäure schön krystallisirende Condensationsproducte, deren Entstehung nach der allgemeinen Gleichung:



erfolgt. Näher untersucht wurden nur die aus Aethyl- und Benzaldehyd erhaltenen Producte.

Auf Wunsch des Hrn. Prof. Nencki haben wir diese Untersuchungen weiter fortgesetzt¹⁾ und suchten zunächst die Zusammensetzung der auf die Rhodaninsäure durch Einwirkung von Alkalien entstehenden stickstofffreien Säure zu ermitteln.

Wir machten dabei die Beobachtung, dass nach dem Erwärmen mit Alkali und Ausziehen des neutralisirten und eingedampften Rückstandes mit Alkohol das Kalisalz der stickstofffreien Säure nur allmählig krystallisirt und bei längerem Stehen, nach erneutem Alkoholzusatz sich immer neue Mengen des Salzes abscheiden. Ferner sahen wir, dass die freie, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Säure am besten aus heissem Benzol, worin sie nur schwer löslich ist, sich mit geringem Verlust umkrystallisiren lässt. Die auf die Weise rein erhaltene freie Säure krystallisirt in weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen und Prismen, welche bei 100° (uncorrigirt) schmelzen.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	26.54	26.48	— pCt.
H	3.52	3.81	— »
S	—	—	35.55 »

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2$, welche verlangt:

C_2	26.37 pCt.
H_3	3.29 »
S	35.27 »

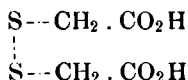
¹⁾ Der erste Theil dieser Arbeit ist von dem Einen von uns (J. Ginsburg), die Untersuchung der Sulfhydrilzimmtsäure von S. Bondzynski ausgeführt worden.

Aus den Analysen des Kalium- und des Silbersalzes geht aber hervor, dass diese Formel verdoppelt werden muss, d. h. die Säure die Zusammensetzung $C_4H_6S_2O_4$ hat.

Das aus Alkohol mehrfach umkrystallisirte Kalisalz ist ein weisses krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz, das über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet, der Formel $C_4H_4R_2O_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ entsprechende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C ₄	17.24	16.83 pCt.
H ₇	2.87	2.45 »
K ₂	27.46	27.26 »

Die wässrige Lösung der Säure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der bei 100° getrocknet 37.23 pCt. Ag enthält. Die Formel $C_4H_5AgS_2O_4$ verlangt 37.5 pCt. Ag. Die Säure ist demnach zweibasisch und, was ihre Constitution betrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass ihr die Structurformel:



zukommt, weshalb wir sie als Disulfidglycolsäure bezeichnen. Dass die Säure wirklich nach der obigen Formel zusammengesetzt ist, dafür haben wir auf zweierlei Weise den Nachweis geliefert.

1. Durch Ueberführung der Sulfoglycolsäure in die Disulfidglycolsäure und 2. durch Ueberführung der Disulfidglycolsäure durch nascenten Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) in die Sulfoglycolsäure.

Schon in der Arbeit von Claësson¹⁾ wird bei der Beschreibung des Kalisalzes der Sulfoglycolsäure erwähnt, dass dasselbe an der Luft sich allmählig oxydire. Claësson hat jedoch das dabei entstandene Product nicht näher untersucht; wir haben den Versuch von Claësson wiederholt, und gesehen, dass dieses Oxydationsproduct nichts anderes als die Disulfidglycolsäure ist.

Eine wässrige Lösung der Thio glycolsäure wurde mit concentrirter Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird jetzt mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und bis zur Trockne eingedampft; der Rückstand mit heissem Alkohol digerirt und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt beim Erkalten das Kalisalz der Disulfidglycolsäure. Dasselbe wurde abfiltrirt, in möglichst wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit mit Aether extrahirt. Es blieben nach dem Verdunsten des Aethers die für die Disulfidglycolsäure so charakteristischen Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt mit dem aus der Rhodaninsäure durch Kalilauge erhaltenen Producte identisch war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 113.

Viel rascher als durch den atmosphärischen Sauerstoff wird die Sulfoglycolsäure durch Eisenchlorid zu Disulfidglycolsäure oxydirt. Auf dieser Oxydation beruht die empfindliche Andreasch'sche Reaction¹⁾ auf Sulfoglycolsäure. Versetzt man nämlich die Lösung eines thio-glycolsauren Salzes, die man etwas angesäuert, oder auch die Lösung der freien Säure selbst mit einem Tropfen sehr verdünntem Eisenchlorid, so bemerkt man nach Andreasch meistens eine sehr schnell vorübergehende indigoblaue Färbung der Flüssigkeit; macht man nur mit einigen Tropfen Ammoniak die Lösung alkalisch, so tritt sofort eine dunkelrothe, in's Violette spielende Färbung auf, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird. Setzt man dagegen zu viel Eisenchlorid zu, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak Eisenoxydhydrat aus, ohne dass eine Farbenveränderung bemerkbar wird.

Nach einigem Stehen verschwindet die Färbung beinahe ganz, kehrt aber beim Schütteln mit Luft wieder zurück. Andreasch meint, dass sich beim Zusatz von Eisenchlorid zur ammoniakalischen Thioglycolsäurelösung möglicherweise das Ammoniumsalz einer Ferridthioglycolsäure



bildet, dem eben die rothe Farbe eigen ist, und dass unter Oxydation ein Theil der Säure in das farblose Eisenoxydulsalz übergeht, das sich seinerseits unter Aufnahme des Luftsauerstoffs in das Eisenoxydsalz verwandelt. Wir haben nachgewiesen, dass eine Oxydation der Thioglycolsäure durch Eisenchlorid wirklich stattfindet, und dass sie dabei in Disulfidglycolsäure übergeht.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Thioglycolsäure Eisenchlorid (1:16) hinzu, so bemerkt man eine bald vorübergehende grüne Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung, welche wahrscheinlich der Ferridthioglycolsäure eigen ist, verschwindet, sobald eine Oxydation eines Antheils der Thioglycolsäure stattfindet. Nun wurde zu der Lösung Eisenchlorid so lange zugesetzt bis die Färbung gar nicht mehr eintrat, resp. bis alle Thioglycolsäure zu Disulfidglycolsäure oxydirt wurde.

Uebersättigt man jetzt die Lösung mit Ammoniak, so entsteht im ersten Moment ein Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, der sich bald grün und dann braun färbt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat zum Verjagen des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade eingedampft und wieder filtrirt. Die klare Lösung wird mit Salzsäure übersättigt und durch Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers erhielten wir die freie Disulfidglycolsäure.

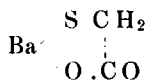
¹⁾ Diese Berichte XII, 1390.

Die freie Disulfidglycolsäure giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag und keine Färbung. Bei Zusatz von Ammoniak zu der mit Eisenchlorid versetzten Lösung fällt nur Eisenoxydhydrat aus. Es ist jedenfalls sicher, dass, bei hinreichendem Zusatz von Eisenchlorid zu Thioglycolsäure bis keine Färbung mehr eintritt, als Endproduct der Oxydation die Disulfidglycolsäure entsteht.

Dieses Verhalten der Thioglycolsäure gegen Eisenchlorid kann, wo es sich darum handelt, zur quantitativen Bestimmung der Thioglycolsäure benutzt werden.

Nascirender Wasserstoff, aus Zinn und Salzsäure, verwandelt die Disulfidglycolsäure, wie es schon erwähnt wurde, in Thioglycolsäure.

1 g der Disulfidglycolsäure wurde mit Zinn und Salzsäure gekocht, bis der grösste Theil des Zinns gelöst wurde, hierauf filtrirt und aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Das Filtrat von Zinnsulfid wurde auf dem Wasserbade eingedampft, von abgetrenntem Schwefel und Verunreinigungen von Neuem filtrirt und eingedampft. Es hinterbleibt ein Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte und sowohl durch die Andreasche Reaction, als durch die Darstellung des charakteristischen Barytsalzes



als Thioglycolsäure erkannt wurde.

Unsre Versuche ergaben also, dass die Rhodaninsäure durch Kalilauge in erster Instanz in der That nach der Gleichung:



in Rhodankalium und Thioglycolsäure (resp. ihr Kalisalz) zerfalle und nur die entstandene Thioglycolsäure beim Eindampfen der Lösung ihres Kalisalzes in die Disulfidglycolsäure übergeht, weshalb sie auch Bourquin bei seinen Versuchen nicht hat isoliren können. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass, wenn die Sulfoglycolsäure im Momente ihrer Entstehung aus der Rhodaninsäure in eine in Wasser unlösliche Verbindung übergeführt würde, sie dann als solche erhaltlich sein müsste.

Dieser Zweck ist leicht erreichbar, wenn die Rhodaninsäure statt durch Kali- durch Barythydrat zersetzt wird. Die Rhodaninsäure zerfällt dann glatt in Sulfoglycolsäure und Sulfoeyansäure, so dass sogar zur Gewinnung der reinen Sulfoglycolsäure folgendes Verfahren sehr geeignet ist:

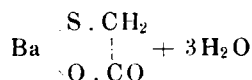
10.0 g Rhodaninsäure werden mit der zwanzigfachen Menge einer frisch bereiteten, heiss filtrirten, 20procentigen Barytlösung versetzt. Die Rhodaninsäure löst sich bald darin auf und nach kurzem Stehen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Die von den Kry-

stallen abfiltrirte Lauge giebt mit Eisenchlorid eine intensive Rhodanreaction.

Die Krystalle wurden — da sie in Wasser fast unlöslich sind — mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wiederholt decantirt und filtrirt.

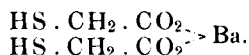
Claësson ¹⁾ stellte zuerst die Salze der Thioglycolsäure dar und beschreibt in seiner Arbeit zwei Barytsalze:

1. Das basische Baryumsalz,



ist für die Säure sehr charakteristisch. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, und löst sich auch nur wenig in warmem Wasser.

2. Das Baryumsalz der Formel

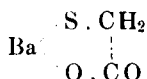


Die Lösung desselben trocknet bei freiwilliger Verdunstung zu einer gummiähnlichen Masse ein. Es ist in Alkohol unlöslich und wird von letzterem aus der wässrigen Lösung amorph niederschlagen.

Das von uns durch Einwirkung von Barythydrat auf Rhodaninsäure erhaltene Baryumsalz stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Claësson beschriebenen basischen Salze überein.

Das an der Luft getrocknete Salz ergab 48.67 pCt. Ba.

Die Formel



verlangt 48.75 pCt.

Indem wir eine andere Portion der Rhodaninsäure mit nur zehnfacher Menge 10procentiger Barytlösung versetzten, erhielten wir neben Rhodanwasserstoff eine gummiähnliche Masse, die in Alkohol unlöslich ist.

Dieses Salz wurde nicht analysirt; allein die Eigenschaften desselben sprechen dafür, dass wir es mit dem zweiten Baryumsalze der Thioglycolsäure zu thun hatten.

Wird das basische Baryumsalz der Thioglycolsäure mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Lösung mit Aether extrahirt, so erhält man beim Verdunsten des Aethers ein sehr reines Präparat der Thioglycolsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 113.

Es ist somit die Spaltung der Rhodaninsäure durch Baryhydrat zur Darstellung von Thioglycolsäure sehr geeignet und ein Beweis mehr dafür, wenn es noch dessen bedürfte, dass die Rhodaninsäure nichts anderes als der Sulfoeyanäther der Sulfo glycolsäure ist.

Verhalten der aldehydischen Derivate der Rhodaninsäure gegen Säuren und Alkalien.

Gleichzeitig mit den Spaltungsproducten der Rhodaninsäure untersuchte Hr. Dr. Bourquin¹⁾ die Verbindungen dieser Säure mit Aethyl- und Benzaldehyd.

Professor Nencki formulirte ihre Entstehung nach folgenden Gleichungen:



und gestützt auf die, aus den früher erwähnten Thatsachen für die Rhodaninsäure abgeleitete Structurformel, veranschaulicht er die Constitution dieser aldehydischen Derivate wie folgt:



Die Einwirkung von Säuren, Alkalien und der Oxydationsmittel auf diese Derivate der Rhodaninsäure hat Bourquin nicht näher untersucht. Er erwähnt nur, dass diese Derivate beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure neue Producte liefern.

Wir haben die Einwirkung von Schwefelsäure blos auf Benzylidenrhodaninsäure näher untersucht und gefunden, dass das hierbei entstehende Product am zweckmässigsten auf folgende Weise bereitet wird.

10.0 g Benzylidenrhodaninsäure werden in einem Kölbchen mit der vierfachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Gemenge im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 110° C. tritt die Reaction ein: die Flüssigkeit schäumt unter starker Entwicklung von schwefliger Säure auf. Eine Probe des Gemenges, bei dieser Temperatur mit Wasser behandelt, giebt einen voluminösen gelben Niederschlag, während das Filtrat farblos bleibt. Man fährt mit dem Erhitzen fort und entnimmt alle 5 Minuten eine Probe.

Der durch Wasser hervorgebrachte Niederschlag wird immer geringer und das Filtrat dunkler. Ist die erhitzte Menge dickflüssig und

¹⁾ Diese Berichte l. c.

giebt eine Probe mit Wasser einen nur ganz unbedeutenden Niederschlag, so ist die Einwirkung beendigt. Nun wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen, der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeeengt. Es scheiden sich beim längeren Stehen aus dem dunkelgelben, dicken Syrup biegsame Nadeln aus, die aber in Wasser und Alkohol so leicht löslich sind, dass sie von der überschüssigen Schwefelsäure nicht befreit werden konnten, weshalb wir auf die Analyse dieses Productes, das gewiss die freie Säure der unten zu besprechenden Salze ist, bald verzichten mussten.

Nun wurden die Salze dieser Säure dargestellt und zwar so, dass man das Product, welches durch Kochen von Benzylidenrhodaninsäure mit Schwefelsäure erhalten wird, in Wasser giesst und das vom Niederschlage befreite Filtrat mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak versetzt, je nachdem man das eine oder das andere Salz zu haben wünscht. Wir erhielten in allen drei Fällen schön krystallisirende Salze, die in überschüssigen Alkalien löslich sind, durch Essigsäure aus der Lösung wieder krystallinisch gefällt werden und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ein homogenes Aussehen hatten.

Alle drei Alkalisalze wurden analysirt.

Stellt man die aus den Analysen der Salze erhaltenen Zahlen zusammen, so ergibt sich für die neue Säure (resp. ihre Salze) die empirische Formel: $C_{10}H_7NS_2O_5$, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich.

Natriumsalz.

	Gefunden			Berechnet
C	39.35	39.22	C_{10}	39.09 pCt.
H	2.33	2.34	H_6	1.95 »
Na	7.06	7.19	Na	7.49 »
N	4.41	—	N	4.56 »
S	21.31	21.78	S_2	20.85 »

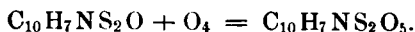
Kalisalz.

K	11.4	11.21	K	11.17 »
S	19.3	—	S_2	18.76 »

Ammoniumsalz.

C	39.85	C_{10}	39.73 »
H	3.82	H_{10}	3.31 »
N	9.37	N_2	9.27 »

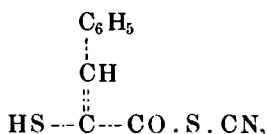
Aus den Analysen geht hervor, dass die neue Substanz ein Oxydationsproduct der Benzylidenrhodaninsäure ist und zwar aus der letzteren durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff entstanden:



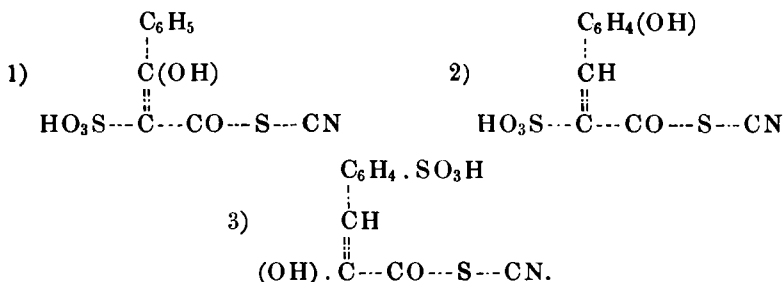
Die molekulare Structur der Säure gelang uns nicht mit Sicherheit festzustellen. Die hierauf gerichteten Bemühungen waren nur von geringem Erfolge. Die Substanz ist eine so starke Säure, dass ihre Alkalisalze durch Mineralsäuren nicht zerlegt werden, so dass wir die freie Säure weder analysiren noch ihre weiteren Eigenschaften feststellen konnten.

Durch Salpetersäure erhielten wir aus dem Natriumsalze zwei Nitroproducte der Säure, wobei das Metall noch immer in der Verbindung bleibt und deren Beschreibung weiter unten folgt.

Berücksichtigt man die Structurformel der Benzylidenrhodaninsäure,



sowie den Umstand, dass die neue Säure aus der ersteren durch Aufnahme von vier Sauerstoffatomen entstanden ist, so erhält man für die neue Säure, welche wir mit dem Namen Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure bezeichnen wollen, die folgenden drei möglichen Structurformeln:



Welche dieser drei Formeln der Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure zukommt, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Die Formel (2) setzt voraus, dass im Benzolkern ein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Eine solche directe Oxydation des Benzolkerns hat im hiesigen Laboratorium Hr. Trzcinski beobachtet, als er durch Erhitzen von Benzaldehyd und β -Naphtol mit concentrirter Schwefelsäure ein Derivat des Paraoxybenzaldehyds (die Melinoötrisulfonsäure) erhielt. Wahrscheinlich scheint uns jedoch, dass die Formel (3) die richtige ist.

Oben wurde erwähnt, dass beim Kochen des Natriumsalzes der Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure mit Salpetersäure zwei Nitroproducte entstehen.

Bei ihrer Darstellung verfahren wir folgendermaassen:

10.0 g des Natriumsalzes wurden mit der zwanzigfachen Menge Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1.22) in einem Këlbchen über freier Flamme erhitzt. Das Salz löst sich bald unter reichlicher Entwicklung von salpetriger Säure auf. Man entfernt die Flamme und lässt die Reaction sich ohne Erwärmung vollenden. Hat das Entweichen braunrother Dämpfe aufgehört, so wird die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgelber Krystallbrei, aus biegsamen Nadeln bestehend, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten des Alkohols setzen sich an den Wandungen des Gefässes kuglige Gebilde ab, die aus schönen, kanariengelben Nadeln bestehen. Dieselben wurden zwei- bis dreimal aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die so getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf 110—115° C. im Trockenschranke nichts an Gewicht.

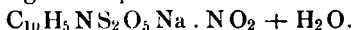
Die von den gelben Krystallen abfiltrirte Lauge wurde eingedampft und beim Erkalten erhielten wir aus derselben ein anderes Product, das in schneeweissen Nadeln krystallisirt. Diese Krystalle sind in Alkohol leichter löslich als die oben beschriebenen, dagegen schwerer löslich in Wasser. Sie wurden aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Die beiden Producte wurden analysirt. Die Analysen dieser Körper ergaben, dass — wie es die Zusammensetzung zeigt — beide Mononitroproducte des benzylidenrhodaninoxysulfonsauren Natriums sind, nur unterscheiden sie sich dadurch von einander, dass das weisse Product ein Molekül Wasser¹⁾ enthält, während das gelbe wasserfrei ist, oder es ist auch möglich, dass es isomere Körper sind.

Das wasserfreie Nitroproduct ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	33.70	33.78 pCt.
H	2.02	1.42 »
N	7.83	7.95 »
Na	6.54	6.53 »

Das wasserhaltige Nitroproduct:



¹⁾ Direct konnten wir es nicht nachweisen, da die Substanz, auf 100—105° erhitzt, sich zersetzt.

	Gefunden	Berechnet
C	32.64	32.43 pCt.
H	2.60	1.89 »
N	7.53	7.57 »
Na	—	6.22 »

Die Benzylidenrhodaninsäure kann als der Sulfoeyanäther der Sulphydrylzimmtsäure aufgefasst werden. Um von dieser Verbindung nun zu der freien Sulphydrylzimmtsäure zu gelangen, sind wir auf folgende Weise verfahren.

10 Theile Benzylidenrhodaninsäure wurden mit 250 Theilen 20procentigen Barytwassers auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 1½ Stunden geht fast die ganze Säure in Lösung über.

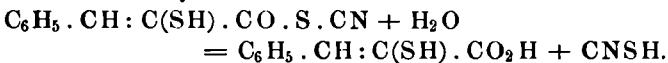
Zu dem klaren Filtrat wurde nun verdünnte Salzsäure zugesetzt, wodurch ein voluminöser, krystallinischer, gelblicher Niederschlag entstand. In der nunmehr filtrirten Lösung konnte Rhodanwasserstoff nachgewiesen werden. Der neue Körper löst sich ausserordentlich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren wieder niedergeschlagen.

Auf diesem Wege ist er auch durch mehrmaliges Wiederholen der Operation rein erhalten worden. Die Ausbeute beträgt aus 40 g Benzylidenrhodaninsäure 23 g der neuen Verbindung. In reinem Zustand ist dieser Körper von schwach gelber Farbe und von schwachem, an Zimmt erinnernden Geruch. In Wasser fast unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 119°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5 \cdot CH : C(SH) \cdot CO_2H$
C	59.40	60.12	60.00 pCt.
H	4.92	4.83	4.44 »
S	17.63	—	17.22 »

Wie zu erwarten war, ist hier eine Verseifung vor sich gegangen und der neue Körper ist eine Zimmtsäure, in welcher ein Wasserstoff durch Sulphydryl ersetzt ist.

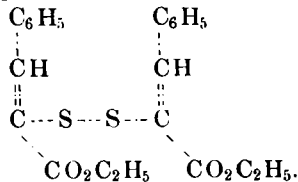


Die alkoholische Lösung dieser Säure wurde mit Jodtinctur, so lange Entfärbung stattgefunden, versetzt. Nach einigen Augenblicken trübte sich die Lösung durch entstandene Krystalle, deren Menge jedoch sehr gering war. Deshalb wurde auch die Lösung eingedampft und der erhaltene Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Es wurden auf diese Weise schöne gelbliche lange Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. Schmelzpunkt 179°.

Die Substanz ist jedoch jodfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

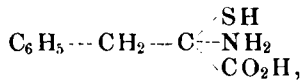
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{22}H_{22}S_2O_4$
C	63.71	63.00	63.76 pCt.
H	5.35	4.92	5.31 »
S	15.72	—	15.45 »

Diese Zahlen kommen der empirischen Formel $C_{22}H_{22}S_2O_4$ sehr nahe und die dem entsprechende rationelle Formel ist wahrscheinlich



Mit anderen Worten: Jodtinctur wirkt hier oxydirend in derselben Weise wie es oben bei der Thioglykolsäure beschrieben wurde.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche eine Addition von Bromwasserstoff an die Sulfhydrylzimmtsäure bezwecken. Gelingt uns dieses, so wird die nächste Aufgabe sein, das Halogen durch Amid zu ersetzen, um so zu einem substituirten Cystein,



zu gelangen. Sulfhydrylzimmtsäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, giebt ein neues krystallinisches Product, mit dessen Analysen wir gegenwärtig beschäftigt sind.

Nencki's Laboratorium in Bern.

25. Joseph Berlinerblau: Ueber ein Homologes der Rhodaninsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Professor Nencki vor mehreren Jahren entdeckte, so interessante Reaction¹⁾ von Rhodanammonium auf Monochloressigsäure habe ich aus zwei Gründen mit einer homologen Verbindung, nämlich mit der Methylchloressigsäure oder α -Chlorpropionsäure gegenwärtig unternommen. Zunächst schien es mir wichtig zu wissen, ob diese Reaction von allgemeiner Geltung für Monochlorfettsäuren oder ob sie

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 130, 16, 1877.