

Krystallen erstarrt. Aus Alkohol hellgelbe, prismatische Nadelchen vom Schmp. 41—42°.

0.1915 g Sbst.: 0.4540 g CO<sub>2</sub>, 0.1120 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.86, H 6.31.  
 Gef. » 64.66, » 6.50.

Methyl-aceto-salicylsäure-methylester,  
 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO.CH<sub>3</sub>)<sup>5</sup>.(OCH<sub>3</sub>)<sup>2</sup>.COOCH<sub>3</sub>.

2 g fein pulverisierter, trockener Methyläther werden mit frisch dargestellter, konzentrierter ätherischer Diazomethan-Lösung<sup>1)</sup> (aus 7 ccm Nitroso-methyl-urethan und 50 ccm Äther) übergossen. Man läßt den Äther verdunsten und löst aus dem Rückstand die nicht esterifizierte Säure in der Kälte mit Sodalösung heraus. Aus Wasser krystallisiert der Methylester in feinen, weißen Nadelchen, die bei 96° schmelzen. Ausbeute über 80% der Theorie.

0.1497 g Sbst.: 0.3471 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.46, H 5.77.  
 Gef. » 63.24, » 5.68.

Hrn. Prof. Dr. J. Tambor danke ich bestens für seine gütigen Ratschläge bei diesen Untersuchungen.

Bern. Chemisches Institut der Universität.

## 25. Bror Holmberg: Über Propio-rhodanine.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Beim Erhitzen von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Xanthogen-amiden und mit Thiobarnstoffen entstehen Carbamin- und Imido-carbamin- $\beta$ -thio-milchsäuren<sup>2)</sup>, welche dann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ringförmige Anhydride, nämlich den Senfölessigsäuren und den Iso-thio-hydantoinen analoge Penthiazol-Derivate, übergehen. Auch das sauerstofffreie  $\mu$ -Mercapto-penthiazolin<sup>3)</sup> und viele andre verwandte Substanzen sind schon seit langem bekannt, aber ein Ringhomologes des alten Rhodanins<sup>4)</sup>, kurz ein Propio-rhodanin, ist noch nicht dargestellt worden. Da die Rhodanine mehrere interes-

<sup>1)</sup> v. Pechmann, B. 28, 856 [1895].

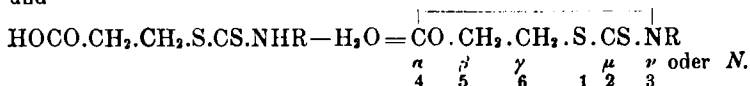
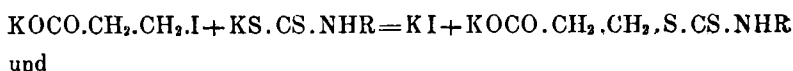
<sup>2)</sup> N. A. Langlet, B. 24, 3848 [1891] und Dissertation, Uppsala 1896.  
 — R. Andreasch, M. 6, 389 [1886].

<sup>3)</sup> S. Gabriel und W. E. Lauer, B. 23, 91 [1890].

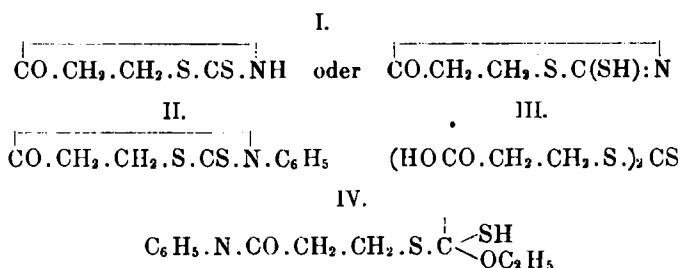
<sup>4)</sup> Rhodaninsäure von Nencki.

sante Eigenschaften besitzen<sup>1)</sup>, habe ich in Anschluß an frühere Arbeiten über Thio-kohlensäureester der Alkoholsäuren auch einige Versuche angestellt, um für die Darstellung der Propio-rhodanine geeignete Ausgangsmaterialien herbeizuschaffen.

Wie die Chlor-essigsäure, reagiert auch die  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Kaliumxanthogenat<sup>2)</sup>, und es war daher anzunehmen, daß diese wie jene<sup>3)</sup> Säure sich auch mit Dithio-carbamatn umsetzen würde. Aus den dabei zu erwartenden Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäuren sollten dann durch intramolekulare Wasserabspaltung Propio-rhodanine (oder  $\alpha$ -Keto- $\mu$ -thio-keto-pentthiazolidine)<sup>(4) (2)</sup> entstehen, gemäß den Gleichungen:



Dies war auch der Fall, und ich konnte sowohl das einfachste Propio-rhodanin (I) wie das *N*-(oder 3-)Phenyl-propio-rhodanin (II) darstellen. Auch erhielt ich durch Umsatz von der  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Ammonium-thiocarbamat die von Langlet mittels des Xanthogen-amids dargestellte Carbamin- $\beta$ -thio-milchsäure, und mit Kalium-trithiocarbonat die Thiocarbonyl-*bis*- $\beta$ -thio-milchsäure (III), welche letztere jedoch nicht (wie man aus dem Verhalten der Thiocarbonyl-*bis*-thio-glykolsäure<sup>4)</sup> erwarten könnte) zur Darstellung von Propio-rhodaninen verwendbar war.



<sup>1)</sup> Wegen Literatur usw. siehe meine Mitteilungen J. pr. [2] 79, 253 [1909]; 81, 451 [1910]; 84, 634 [1911].

<sup>2)</sup> E. Biilmann, A. 339, 363 [1905]. — B. Holmberg, J. pr. [2] 71, 276 [1905].

<sup>3)</sup> B. Holmberg, B. 39, 3068 [1906]; J. pr. [2] 79, 261 [1909].

<sup>4)</sup> B. Holmberg, J. pr. [2] 81, 451 [1910]; 84, 650 [1911]

## Experimentelles.

## 1. Über das Propio-rhodanin.

10 g  $\beta$ -Jod-propionsäure wurden mit Soda in 50 g Wasser neutralisiert und dann mit 6 g Ammonium-dithiocarbamat in fester Form versetzt, wobei die Reaktion sogleich unter sehr schwacher Wärmeentwicklung begann. Nach 12 Stunden wurde die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wobei 5.5 g schwach gelbliche Substanz als kleine krystallinische Aggregate ausgefällt wurden. Der erhaltene Körper löste sich leicht in heißem Wasser und krystallisierte beim Erkalten als sehr schwach gelbliche Tafeln, welche bei ca. 125° schmolzen und aus nicht ganz reiner Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure bestanden, denn statt 165 wurde das Äquivalentgewicht 159 gefunden, und der Stickstoffgehalt betrug nur 7.7 statt 8.5%. In einem andren Versuch blieb das Reaktionsgemisch zwei Tage stehen, ehe Säure zugesetzt wurde, und beim Sauermachen wurde dann eine Substanz erhalten, welche nach mehreren Umkrystallisationen aus Wasser als gelbe Blätter ausgeschieden wurde und dann mit der S. 164 näher beschriebenen Thiocarbonyl-*bis*- $\beta$ -thio-milchsäure identifiziert werden konnte. Offenbar ist diese Säure durch sekundäre Zersetzung der Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure entstanden, und das in dem ersten Versuch erhaltene Präparat war auch etwas von ihr verunreinigt. Ich habe mich jedoch nicht weiter bemüht, die Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure in reiner Form darzustellen, sondern aus dem zuerst erhaltenen unreinen Produkt versucht, das Propio-rhodanin zu bereiten.

Im Gegensatz zu der Thiocarbamin-thio-glykolsäure konnte die Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure nicht durch bloßes Erhitzen in wäßriger Lösung anhydriert werden, sondern hier wie in den Versuchen von Langlet mußte Essigsäure-anhydrid als wasser-absorbierendes Mittel verwendet werden. 2 g der unreinen Säure wurden mit 16 g Essigsäureanhydrid während drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Säure löst sich sogleich in der Wärme, und die Lösung färbte sich allmählich intensiv gelb. Nach Erkalten und beim freiwilligen Abdunsten des Essigsäureanhydrids krystallisierte das Propio-rhodanin in gelben, prismatischen Tafeln, welche mit einer kleinen Quantität dünner, gelber Blättchen (wohl Thiocarbonyl-*bis*- $\beta$ -thio-milchsäure) gemischt waren. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde das Propio-rhodanin in reiner Form als lange, gelbe Prismen vom Schmp. 120--121° erhalten.

0.2274 g Sbst.: 0.2716 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.1948 g Sbst.: 0.6210 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1711 g Sbst.: 14.65 ccm N (21°, 747 mm).

$C_4H_5OS_2N$  (147.2). Ber. C 32.61, H 3.42, S 43.56, N 9.54.  
Gef. » 32.57, » 3.53, » 43.77, » 9.53.

Das Propio-rhodanin löst sich sehr schwer in Wasser auch in der Hitze, leichter in Alkohol, besonders in der Wärme. In Soda-lösung löst es sich schnell ohne Kohlensäureentwicklung zu einer gelben Lösung, aus welcher Essigsäure nicht zu lange nach dem Auflösen das Propio-rhodanin unverändert ausfällt. Beim längeren Stehen löst es sich auch in Bicarbonatlösung, aber diese Lösung ist farblos, was andeutet, daß die Auflösung nur in dem Maß vor sich geht, als sich das Anhydrid zu der Thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure hydratisiert.

## 2. Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure und *N*-Phenyl-propio-rhodanin.

19 g Anilin, 16 g Schwefelkohlenstoff und 13 g Kaliumhydroxyd wurden mit 200 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur turbiniert. Nach Absaugen von 11 g abgeschiedenem Diphenyl-thioharnstoff wurde das Filtrat mit einer Lösung von 30 g mit Soda neutralisierter  $\beta$ -Jodpropionsäure versetzt. Die Reaktion verlief langsam ohne merkbare Wärmeentwicklung. Nach zwei Tagen wurde eine kleine Menge später ausgeschiedener Diphenyl-thioharnstoff abfiltriert und die Lösung dann mit Essigsäure versetzt. Die Lösung emulgierte sich dabei stark und allmählich schied sich eine schwach gelbliche, krystallinische Masse ab. Ausbeute 19 g. Nach Umlösen in Sodalösung und neuem Fällen mit Essigsäure wurden 15 g fast rein weiße, krystallinische Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure erhalten. Die Säure wurde aus Alkohol umkrystallisiert und dabei in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 153—154° erhalten.

0.2280 g Sbst.: 0.4145 g  $CO_2$ , 0.0917 g  $H_2O$ . — 0.1797 g Sbst.: 0.3458 g  $BaSO_4$ . — 0.3007 g Sbst.: 15.40 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{10}H_{11}O_2S_2N$  (241.2). Ber. C 49.75, H 4.59, S 26.58, N 5.82.  
Gef. » 49.58, » 4.50, » 26.42, » 5.88.

Die Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure löst sich sehr schwer auch in heißem Wasser; in Alkohol ist sie ziemlich löslich in der Kälte, leicht in der Wärme.

Beim Versuch, das Äquivalentgewicht durch Titrieren mit 0.1-n. Baryt zu bestimmen, wurden unbrauchbare Umschläge und falsche Zahlen erhalten, weil die Säure sich so langsam löste, daß der schon gelöste Anteil durch das überschüssige Alkali unter Abscheidung von Diphenyl-thioharnstoff zersetzt wurde.

Durch Erhitzen mit Wasser oder Essigsäure konnte die Säure nicht anhydriert werden, sondern auch hier mußte das Essigsäureanhydrid zu Hilfe genommen werden. 5 g der Säure wurden mit 25 g Essigsäureanhydrid zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt,

wobei klare, gelbe Lösung erhalten wurde. Nach Erkalten krystallisierten 4 g *N*-Phenyl-propio-rhodanin als gelbe Prismen aus. In Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig ist dies Rhodanin sehr schwer löslich. In heißer Essigsäure löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten in gelben, nadelförmigen Prismen vom Schmp. 173—173.5°.

0.2200 g Sbst.: 0.4342 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OS<sub>2</sub>N (223.2). Ber. C 53.76, H 4.06.

Gef. » 53.83, » 4.25.

Wird das *N*-Phenyl-propio-rhodanin mit Lauge behandelt, so löst es sich allmählich unter Hydratisierung und Aufspaltung des Penthiazol-Ringes, aber ungefähr gleichzeitig wird die zurückgebildete Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure durch das Alkali weiter zersetzt.

Versuche, das *N*-Phenyl-propio-rhodanin mit Benzaldehyd zu kondensieren, gelangen nicht, denn bei Verwendung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel wurde auch nach längerem Erhitzen das Rhodanin unverändert zurückgewonnen, und Natriumalkoholat verursachte so weitgehende Zersetzungen, daß nichts Definierbares isoliert werden konnte.

Dagegen konnte ich hier wie bei den analogen Oxazol- und Thiazol-Verbindungen<sup>1)</sup> ein Alkohol-Additionsprodukt darstellen, dessen Konstitution als *N*-Phenyl- $\alpha$ -keto- $\mu$ -mercapto-äthoxy-penthiazolidin (Formel IV) sich aus den Reaktionen der entsprechenden Fünfring-Verbindungen ergibt.

2.2 g *N*-Phenyl-propio-rhodanin wurden pulverisiert und zu einer kalten Lösung von 0.25 g Natrium in 7 g absolutem Alkohol gesetzt. Das Rhodanin löste sich sogleich zu einer farblosen Lösung, welche nach zehn Minuten zu 100 ccm stark verdünnter Essigsäure gegeben wurde. Dabei fiel ein farbloses Öl aus, welches bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Ausbeute 2.3 g. Die Substanz löste sich sehr leicht in heißem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten als glänzende, farblose, kurze Prismen vom Schmp. 85—85.5°.

0.2424 g Sbst.: 0.4732 g CO<sub>2</sub>, 0.1270 g H<sub>2</sub>O. — 0.2008 g Sbst.: 0.3448 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2372 g Sbst.: 11.20 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>N (269.3). Ber. C 53.47, H 5.61, S 23.81, N 5.21.

Gef. » 53.24, » 5.86, » 23.58, » 5.37.

Das Alkoholat löst sich schnell in verdünnter Lauge zu einer farblosen Lösung, aus welcher auch unmittelbar nach der Auflösung Essigsäure nicht mehr das Alkoholat, sondern die durch Aufspaltung des Ringes und Abspaltung des Alkohols regenerierte Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure ausfällt.

### 3. $\beta$ -Jod-propionsäure und Ammonium-thiocarbamat.

10 g  $\beta$ -Jod-propionsäure wurden mit Soda in 100 g Wasser neutralisiert und dann mit 5 g Ammonium-thiocarbamat in fester Form

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 84, 650 [1911].

versetzt. Reaktion ohne merkbare Wärmeentwicklung. Am folgenden Tag wurde Schwefelsäure zugesetzt, wobei Gasentwicklung eintrat, und allmählich 4 g Carbamin- $\beta$ -thio-milchsäure in farblosen Blättchen ausgefällt wurden. Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser 148—150°.

0.2063 g Sbst.: 0.3246 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2747 g Sbst.: 22.30 ccm N (13°, 747 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>SN (149.2). Ber. S 21.49, N 9.41.

Gef. » 21.60, » 9.40.

#### 4. Über die Thiocarbonyl-bis- $\beta$ -thio-milchsäure.

Mit Soda neutralisierte  $\beta$ -Jod-propionsäure wurde zu einer Lösung von Kalium-trithiocarbonat in Wasser, durch Schütteln von Kaliumsulfid mit Schwefelkohlenstoff bereitet, gesetzt, wobei eine ziemlich langsame Reaktion ohne beträchtlichere Wärmeentwicklung eintrat. Am folgenden Tag wurde Schwefelsäure zugesetzt, wobei die Thiocarbonyl-bis- $\beta$ -thio-milchsäure als gelbes Pulver ausgefällt wurde. Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und krystallisiert daraus als dünne, goldgelbe, glänzende Blätter oder dünne Tafeln vom Schmp. 109.5—110°.

0.2867 g Sbst.: 0.3487 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.3836 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (254.3). Ber. C 33.03, H 3.96, S 37.82.

Gef. » 33.17, » 3.99, » 37.62.

0.2488 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisierung 22.10 ccm 0.0890-n. Baryt.

Äquiv.-Gew. Ber. 127.1. Gef. 126.5.

Das Bariumsals ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es wurde durch Neutralisation der Säure mit Bariumcarbonat in heißem Wasser dargestellt und beim Erkalten der Lösung als gelbe, prismatische Nadeln erhalten. Es wurde lufttrocken analysiert.

0.1882 g Salz: 0.0952 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.5607 g Salz bei 100°: 0.0858 g H<sub>2</sub>O.

Ba(O.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>CS + 4H<sub>2</sub>O: Ber. Ba 29.77, H<sub>2</sub>O 15.61.

Gef. » 29.77, » 15.30.

Beim Erhitzen in neutraler, alkalischer und ammoniakalischer Lösung verhält sich diese Säure genau wie die Thiocarbonyl-bis-thioglykolsäure<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen von 2.5 g Säure mit 1.9 g Anilin in 75 g Wasser wurde aber nicht das *N*-Phenyl-propio-rhodanin, sondern  $\beta$ -Thio-milchsäure und Diphenyl-thioharnstoff gebildet. Von letzterem Stoff wurden 1.8 g erhalten, welche nach Umkrystallisation aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern vom Schmp. 151—152° erhalten wurden.

<sup>1)</sup> B. Holmberg, J. pr. [2] 71, 286 [1905]; 73, 248 [1906].

0.2054 g Sbst.: 21.80 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{13}H_{12}SN_2$  (228.2). Ber. N 12.30. Gef. N 12.03.

Anilin zersetzt primär die Thiocarbonyl-*bis*- $\beta$ -thio-milchsäure zu  $\beta$ -Thio-milchsäure und Phenyl-thiocarbamin- $\beta$ -thio-milchsäure, und da diese Säure nicht wie die Phenyl-thiocarbamin-thio-glykolsäure unter den obwaltenden Umständen in das heterocyclische Anhydrid übergeht, wird sie von dem Anilin weiter in  $\beta$ -Thio-milchsäure und Diphenyl-thioharnstoff zersetzt.

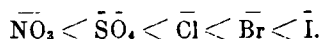
Lund, Universität, Dezember 1913.

## 26. Bror Holmberg:

### Diazo-essigester und Rhodanwasserstoff.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Wenn Diazo-essigester<sup>1)</sup> in wäßriger Lösung mit einer Säure versetzt wird, so gehen zwei Simultanreaktionen vor sich, nämlich die Aufnahme von Wasser unter Zersetzung des Esters in Glykolsäureester und Stickstoff und die Abspaltung von Stickstoff unter Addition der anwesenden Säure bzw. des Wasserstoffions und des Anions der Säure. Während die Geschwindigkeitskonstante der ersten Reaktion in hinreichend verdünnter Lösung nur von der Konzentration des katalysierenden Wasserstoffions (Temperatur natürlich konstant) abhängig ist, so ist die Geschwindigkeit der andren Umsetzung auch eine Funktion der Konzentration und Natur des Anions. Aus den Untersuchungen von G. Bredig und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> geht hervor, daß die bis jetzt untersuchten Anionen mit Bezug auf die Geschwindigkeit, mit welcher sie in saurer Lösung mit dem Diazo-essigester reagieren, folgendermaßen geordnet werden können:



Ich habe jetzt auch das Verhalten des Rhodanions gegen den Diazo-essigester untersucht und möchte etwas darüber berichten.

Ein quantitativer Versuch, der in genau derselben Weise ausgeführt wurde, wie ich (a. a. O.) es bei den entsprechenden Versuchen mit Nitraten und Sulfaten beschrieben habe, ergab, daß, wenn eine in Bezug auf Diazo-essigester 0.103-molare und auf Rhodankalium 0.3-molare Wasserlösung bei 25° mit 0.1-normaler Salpetersäure, die außerdem 0.4 Mol. Rhodankalium pro Liter enthielt, in kleinen Portionen versetzt wurde, soviel Säure verbraucht wurde, daß sich daraus

<sup>1)</sup> Th. Curtius, B. 17, 955 [1884]. — J. pr. [2] 38, 396 [1888].

<sup>2)</sup> G. Bredig und P. F. Ripley, B. 40, 4015 [1907]. — B. Holmberg, B. 41, 1341 [1908].