

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*- β -thio-milchsäure zu β -Thio-milchsäure und Phenyl-thiocarbamin- β -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 β -Thio-milchsäure und Diphenyl-thioharnstoff zersetzt.

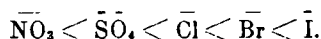
Lund, Universität, Dezember 1913.

26. Bror Holmberg:

Diazo-essigester und Rhodanwasserstoff.

(Eingegangen am 29. Dezember 1913.)

Wenn Diazo-essigester¹⁾ 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 Mitarbeitern²⁾ 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

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

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

die Ausbeute an Glykolsäureester zu nur 35 % berechnet, während 65 % des Diazo-essigesters mit den Wasserstoff- und Rhodanionen reagiert hatten. Hieraus ergibt sich, daß das Rhodanion ungefähr gleich schnell wie das Jodion¹⁾ zu reagieren vermag.

Die Konstitution des entstandenen Stoffes geht aus dem folgenden Versuch hervor. 150 g Rhodankalium wurden in 200 g Wasser gelöst und mit 34 g Diazo-essigester versetzt, wonach verdünnte Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln und Kühlen mit kaltem Wasser zugesetzt wurde. Jede Portion Säure verursachte eine kurze aber sehr heftige Stickstoffentwicklung, und es mußte eine dem Diazo-essigester beinahe äquivalente Menge Säure zugefügt werden, ehe ein neuer Zusatz keine Gasentwicklung mehr hervorrief. Das Gemisch bestand dann aus der Wasserlösung, einem weißen, krystallinischen Salz (Kaliumsulfat) und einem rötlichen Öl. Nach Absaugen des Kaliumsulfates wurde das Filtrat mit soviel Wasser versetzt, daß das Öl untersinken konnte. Nach Waschen des Öls mit Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wurde es bei 17 mm Druck destilliert, wobei es konstant bei 121–121.5° übergang. Ausbeute an farbloser, ziemlich stark lichtbrechender Flüssigkeit 20 g. $d_4^{20} = 1.175$. Eine Analyse ergab den Schwefelgehalt eines Rhodan-essigesters.

0.1676 g Sbst.: 0.2682 g BaSO₄.

C₅H₇O₂SN (145.2). Ber. S 22.08. Gef. S 21.97.

Nach durchgreifender Hydrolyse mittels Chlorwasserstoffsäure konnten große Mengen von Thio-glykolsäure nachgewiesen werden, woraus sich die Konstitution des Esters als wahrer Rhodan-essigester ergibt. Der Rhodan-essigester entsteht auch²⁾ bei Umsetzung von Rhodankalium mit Chlor-essigester, und für ein so dargestelltes Präparat fand ich Sdp.₁₈ 122–123°³⁾, während W. Heintz sowie P. Klason das spezifische Gewicht 1.174 fanden.

Die Reaktion zwischen dem Diazo-essigester und Rhodankalium in saurer Lösung kann also durch die folgende Gleichung repräsentiert werden:



und ist nur die Rhodanid-Konzentration einigermaßen groß, ist diese Reaktion der Glykolsäureester-Bildung bei weitem überlegen.

Lund, Universität, Dezember 1913.

¹⁾ Bredig und Ripley, a. n. O.

²⁾ W. Heintz, A. 136, 223 [1865]. — P. Klason, B. 10, 1346 [1877].
— H. L. Wheeler und H. F. Merriam, C. 1901, II. 274.

³⁾ S. Ruhemann, Soc. 95, 119 [1909] gibt Sdp.₁₀ 117° an.