

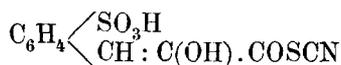
Über Sulphydrylzimmtsäure und einige ihrer Derivate.

Von Stanislaus Bondzyński.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1887.)

Den Ausgangspunkt zu der folgenden Arbeit bildet der von Nencki¹ entdeckte Sulfoeyanäther der Sulfo-glycolsäure — die Rhodaninsäure = $\text{CH}_2(\text{SH})\cdot\text{COSCN}$. Dieser, durch seine Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Körper, vereinigt sich auch mit Aldehyden² unter Abspaltung von Wasser zu krystallisirenden Producten, die wiederum, wie man aus Nachfolgendem ersehen wird, Muttersubstanzen einer ganzen Reihe von Verbindungen sein können.

Von den aldehydischen Derivaten der Rhodaninsäure waren bis jetzt nur die Äthyliden — $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{SH})\cdot\text{COSCN}$ und die Benzylidenrhodaninsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{SH})\cdot\text{COSCN}$ bekannt. Wie aus den beiden Structurformeln ersichtlich, ist der erste Körper der Sulfoeyanäther der Sulphydrylerotonsäure, der zweite aber der gleiche Äther der Sulphydrylzimmtsäure. In der That gelang es uns durch Verseifen der Benzylidenrhodaninsäure mit Barytwasser die freie Sulphydrylzimmtsäure darzustellen. Hierüber, sowie auch über die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Benzylidenrhodaninsäure entstehende Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure:



habe ich gemeinschaftlich mit Dr. Ginsburg in den Berliner chemischen Berichten (Jahrg. 1886, S. 113) bereits eine kurze Mittheilung veröffentlicht. Die genauere Beschreibung dieser Säure, sowie ihr verwandter Verbindungen, ist der Gegenstand der im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche.

¹ Journ. f. prakt. Ch. N. F. Bd. 16, 1877.

² Berl. chem. Ber. Jahrg. 1884, S. 2278.

Sulphydrylzimmtsäure.

Zur Darstellung dieser Säure habe ich mir zunächst grössere Mengen der Benzylidenrhodaninsäure bereitet.

100 Grm. Rhodaninsäure werden in 500 Grm. 90% Alkohol gelöst und mit 300 Grm. conc. Schwefelsäure vermischt. Die Lösung am Rückflusskühler auf warmen Wasserbade gehalten und allmählig unter Umschwenken mit 150 Grm. Benzaldehyd versetzt. Nach vollendeter Reaction und Erkalten wurde das Product mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt etwa 90% von der nach der Gleichung:



berechneten Menge. Um daraus die Sulphydrylzimmtsäure zu erhalten, werden je 10 Gewichtstheile des Esters mit 250 Theilen 20% Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa 1½ Stunden geht fast alles in Lösung und ist die Verseifung vollendet. Aus dem klaren Filtrate fällt nach Zusatz von Salzsäure die Sulphydrylzimmtsäure als ein voluminöser gelber Niederschlag aus. In dem Filtrate davon ist Rhodanwasserstoff nachweisbar.

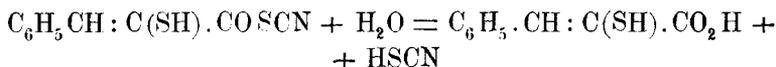
Die Ausbeute betrug in einem Falle: aus 40 Grm. Benzylidenrhodaninsäure 32 Grm. der neuen Verbindung. Die Sulphydrylzimmtsäure ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Die lufttrockene Substanz enthält kein Krystallwasser. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 119°. Die trockenen Krystalle sind gelblich gefärbt und haben einen schwachen, an Zimmt erinnernden Geruch. Die Elementaranalysen des im Exsiccator getrockneten Productes ergaben mir folgende Zahlen:

1. 0·2041 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4503 Grm. CO₂ und 0·0900 Grm. H₂O oder 60·12% C. und 4·89% H.
2. 0·2995 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·3834 Grm. BaSO₄ oder 17·63% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel C₉H₈SO₂, welche verlangt:

C	60·00%
H	4·44
S	17·22

Barytwasser verseift also die Benzylidenrhodaninsäure und der neue Körper ist eine Zimmtsäure, in welcher ein Wasserstoffatom durch Sulphydryl ersetzt ist:



Wie aus der Formel ersichtlich, ist die Sulphydrylzimmtsäure zweiatomig und einbasisch. Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösungen hinterbleiben die Salze als amorphe, harzige, braungelbe Masse. Auch das Barium- und Magnesiumsalz konnte ich nicht krystallinisch erhalten. Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Kupfersulfatlösung einen schmutziggrünen Niederschlag. Ebenso wird durch essigsäures Blei die alkoholische Lösung der Sulphydrylzimmtsäure in amorphen gelblichen Flocken gefällt. Das Bleisalz ist in Wasser und Alkohol unlöslich. Wird eine neutrale Lösung des sulphydrylzimmtsäuren Ammoniaks mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst und durch Salpetersäure daraus wieder gefällt wird. Dieser mit Wasser gut ausgewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag, ergab mir bei der Silberbestimmung 54·39% Ag. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_6\text{SO}_2\text{Ag}_2$ verlangt 54·79% Ag. Es sind also die beiden Wasserstoffe durch Metall ersetzt worden.

Wird Sulphydrylzimmtsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einer Auflösung von Jod ebenfalls in Schwefelkohlenstoff versetzt, so bleibt auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit durch Jod gefärbt. Eine directe Addition von Jod, wie ich es nach der Analogie mit Zimmtsäure erwartete, findet nicht statt. Es genügt aber ein Zusatz von nur wenigen Tropfen Wasser, um die Jodfärbung zum Verschwinden zu bringen. Setzt man dann zu der Lösung abwechselnd Jod und Wasser, bis die Färbung nicht mehr verschwindet hinzu, so entsteht ein gelber krystallini-

scher Niederschlag, der abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier ausgetrocknet wurde.

Die abgepresste Substanz habe ich dann noch mit Ligroin gewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene, in schönen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kann durch dieses letzte Lösungsmittel von der Sulphydrylzimmtsäure getrennt werden, die darin leicht löslich ist. In Wasser ist der Körper ganz unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179° C. Die zur Analyse verwendete Substanz wurde noch zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Über Schwefelsäure getrocknet, ergab sie mir folgende Zahlen:

1. 0·198 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4401 Grm. CO₂ und 0·077 Grm. H₂O oder 60·61% C und 4·37% H.
2. 0·2378 Grm. der Substanz gaben 0·5297 Grm. CO₂ und 0·0936 Grm. H₂O oder 60·74% C und 4·39% H.
3. 0·2061 Grm. der Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach der Carius'schen Methode 0·262 Grm. Ba SO₄ oder 17·43% S.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel C₁₈H₁₄S₂O₄.

	Theorie	Versuch		
		1	2	3
C ₁₈	60·33%	60·61%	60·74%	—
H ₁₄	3·91	4·37	4·39	—
S ₂	17·87	—	—	17·43%
O ₄	17·87	—	—	—

Jod addirt sich also an die Sulphydrylzimmtsäure nicht, sondern wirkt oxydirend. Die Bildung der neuen Verbindung, die ich Disulfidzimmtsäure nennen werde, erfolgt so, dass Jod, indem er sich mit den Wasserstoffatomen des Wassers zu Jodwasserstoff verbindet, den Sauerstoff frei macht, welcher dann die zwei Sulphydrylwasserstoffe zu Wasser oxydirt:

2. 0·2266 Grm. des Salzes bei der Schwefelbestimmung nach Carius'schen Methode gaben 0·2572 Grm. BaSO₄ oder 15·60% S.

Die Formel C₁₈H₁₂Na₂S₂O₄ verlangt:

$$\begin{array}{r} 11\cdot44\% \text{ Na} \\ 15\cdot9 \quad \text{S} \end{array}$$

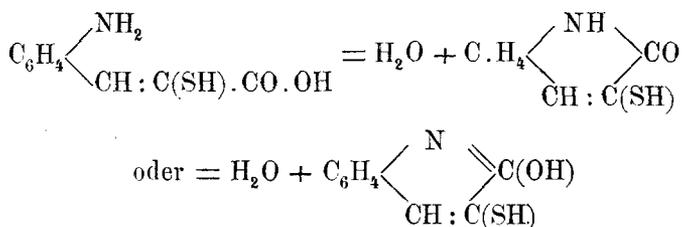
Das Kalisalz ist dagegen sowohl in Alkohol, wie in Wasser leicht löslich. Das Barium- und Magnesiumsalz sind nicht krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Salze der schweren Metalle, wie Blei, Silber und Kupfer sind ebenfalls amorph und in Wasser unlöslich. Der Bildung der Disulfidzimmtsäure aus der Sulphydrylverbindung habe ich schon in meiner ersten Mittheilung in den Berliner chemischen Berichten erwähnt. Ich hatte damals jedoch den Körper nicht ganz rein, nur aus Benzol umkrystallisirt, zur Analyse verwendet. Ich erhielt damals für Kohlenstoff und Wasserstoff zu hohe Zahlen und da ich das Jod in alkoholischer Lösung angewandt habe, so glaubte ich den Athyläther der Disulfidzimmtsäure vor mir zu haben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aber des Productes habe ich mich überzeugt, dass meine Annahme nicht richtig war. Auch bei Anwendung der alkoholischen Jodlösung entsteht nur die freie Disulfidzimmtsäure.

Ähnlich wie Jod wirkt auch Brom auf die Sulphydrylzimmtsäure, nur ist die Einwirkung viel heftiger. Wird die Operation in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, so entweicht reichlich Bromwasserstoff und die Ausbeute ist viel geringer. Das erhaltene Product aus Benzol, hernach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, erwies sich jedoch als Disulfidzimmtsäure vom Schmelzpunkt 178° C.

Die Addition von Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff an die Sulphydrylzimmtsäure ist mir ebenfalls nicht gelungen. Sulphydrylzimmtsäure wurde mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig drei Stunden lang auf 100° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt. Ich erhielt dabei ein, in weissen Nadeln krystallisirendes Product, das jedoch kein Brom enthielt; wesshalb ich die Substanz, zumal sie nur in geringer Menge erhalten wurde, nicht weiter untersuchte.

Die Nitro- und Amidoderivate der Sulphydrilzimmtsäure.

Das Hauptinteresse, welches die Sulphydrilzimmtsäure für mich hatte, lag in der Möglichkeit der Darstellung der Orthoamidosulphydrilzimmtsäure, um hieraus durch innere Condensation zu analogen, aber schwefelhaltigen Verbindungen zu gelangen, wie sie aus der Orthoamidozimmtsäure erhältlich sind. Das Sulphydrilcarbostyryl, respective das Sulphydroloxychinolin würde zum Beispiel nach folgender Gleichung entstehen:



Ebenso konnte man erwarten aus Ortho-nitro- oder ortho-amido-sulphydrilzimmtsäure, Verbindungen aus der Indigogruppe zu erhalten.

Mehrfach modificirte Versuche, direct die Sulphydrilzimmtsäure zu nitriren, fielen ungünstig aus. Die Einwirkung ist ziemlich heftig, es gelang mir jedoch nicht in erheblichen Mengen ein brauchbares Product zu isoliren.

Mit Rücksicht auf leichter zu beschaffendes Material versuchte ich daher den Sulfoeyanäther der Sulphydrilzimmtsäure, die Benzylidenrhodaninsäure, zu nitriren um durch nachheriges Verseifen die freie Amidosäure zu bekommen.

10 Grm. der Benzylidenrhodaninsäure wurden in ein kalt gehaltenes Gemisch von 100 Grm. Salpetersäure (sp. Gew. 1.4) und 150 Grm. concentrirter Schwefelsäure allmählig eingetragen. Die Einwirkung ist so heftig, dass das Glas stets im Eise gehalten werden muss. Es erfolgte keine vollständige Lösung, wesshalb ich den Kolben noch zwei Tage lang bei der Zimmer-temperatur stehen liess und obgleich auch jetzt keine vollständige Lösung eintrat, wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier behandelte ich das Roh-product mit heissem Alkohol. Man konnte gleich sehen, dass hier

ein Gemenge vorlag, indem sich ein Theil in Alkohol leicht, ein anderer schwierig löste. Nach Erkalten der Lösung wurde daher filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinterblieb ein in hellgelben rhombischen Säulen krystallisirender Körper, der nach dreimaligem Umkrystallisiren zwischen 245° und 248° schmolz und bei der Verbrennung Zahlen ergab, welche ziemlich der Zusammensetzung einer Nitrosulphhydrilzimmtsäure entsprachen. Völlig rein habe ich die Nitroverbindung aus dem Barytsalze dargestellt. Dieses Salz wird erhalten, wenn die Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit kohlensaurem Baryt gekocht, hierauf filtrirt, auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt das Salz in langen gelblichen Nadeln, die abfiltrirt, ausgewaschen und über H_2SO_4 getrocknet, bei der Bariumbestimmung $23 \cdot 1\%$ Ba enthielten. Die Formel $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NSO}_4)_2\text{Ba}$ verlangt $23 \cdot 4\%$ Ba. Den Rest des Salzes habe ich in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Die abgeschiedene, aus Alkohol umkrystallisirte freie Nitrosulphhydrilzimmtsäure schmolz im Capillarröhrchen bei 240° C. und eine Stickstoffbestimmung ergab mir folgende Zahlen:

0·2946 Grm. der Säure gaben im Zulkowsky'schen Apparate über 25% Kalilauge $17 \cdot 2$ CC. N bei 15° C. und 703 Mm. Barometerstand oder $6 \cdot 4\%$ N. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_4$ verlangt $6 \cdot 22\%$ N.

Welche von den isomeren Nitroverbindungen hier vorlag, konnte ich bei der geringen Ausbeute nicht bestimmen. Ebenso gelang es mir nicht, das zweite in Alkohol unlösliche Product zu charakterisiren.

Der Körper wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, worin er schwer löslich ist, hatte den Schmelzpunkt bei 263° bis 265° . Der gefundene Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff entsprachen der Formel einer Nitrobenzylidenrhodaninsäure; dagegen wurde der Schwefel, nach der Carius'schen Methode bestimmt, zu niedrig gefunden: $12 \cdot 5\%$ statt $23 \cdot 91\%$ S. Jedenfalls zeigten mir diese Nitrirungsversuche, dass die Darstellung der Nitro-, respective Amidoverbindungen der Sulphhydrilzimmtsäure auf diesem Wege nur mit Aufopferung einer grossen Menge des Materials erreichbar sei.

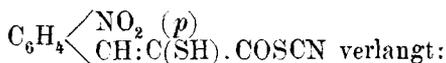
Ich habe daher, um meinen Zweck zu erreichen, einen anderen, und zwar folgenden Weg eingeschlagen:

Benzaldehyd condensirt sich mit Rhodaninsäure zu dem Sulfoeyanäther der Sulphydrylzimmtsäure und man konnte erwarten, dass Nitrobenzaldehyde unter ähnlichen Bedingungen sich analog verhalten werden.

Während bei der directen Nitrirung der Sulphydrylzimmtsäure respective deren Esters, der Benzylidenrhodaninsäure, bei geringer Ausbeute verschiedene erst zu trennende Producte entstehen, war hier zu erwarten, dass bei der Anwendung des Para- oder Ortho-nitrobenzaldehyds, in der entstandenen Sulphydrylzimmtsäure die Stellung der Nitrogruppe von vorneherein gegeben sein wird.

Zunächst habe ich den Versuch mit dem (*p*) Nitrobenzaldehyd angestellt. Äquivalente Mengen der Rhodaninsäure (10 Grm.) und des Nitroaldehyds (12 Grm.) wurden in 50 CC. warmen absolutem Alkohol gelöst und mit 30 Grm. concentrirter Schwefelsäure auf einmal versetzt. Man lässt den Kolben unter Umrühren etwa eine halbe bis eine ganze Stunde auf dem warmen Wasserbade stehen, bis die Flüssigkeit krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wird mit viel Wasser versetzt, abfiltrirt, ausgewaschen und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Das über H_2SO_4 getrocknete Product ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1782 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, ergaben 0·2964 Grm. CO_2 und 0·0438 Grm. H_2O oder 45·36% C und 2·73% H.
2. 0·2256 Grm. der Substanz bei der Stickstoffbestimmung ergaben 21·5 CC. N bei 16° C. und 707 Mm. Barometerstand oder 10·32% N.
3. 0·1782 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Liebig gaben 0·3041 Grm. $BaSO_4$ oder 23·46 % S.
4. 0·1736 Grm. der Substanz nach derselben Methode verbrannt, gaben 0·3016 Grm. $BaSO_4$ oder 23·86% S. Die Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure



Theorie	Versuch	
	1.	2.
C ₁₀ . . . 45·11%	45·36%	—
H ₆ . . . 2·21	2·73	—
N ₂ . . . 10·52	10·32	—
S ₂ . . . 23·91	23·46	23·86%
O ₃ . . . 18·04	—	—

Die Paranitrobenzylidenrhodaninsäure krystallisirt aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in langen, gelben Nadeln, welche bei 250° bis 252 schmelzen, wobei aber theilweise Zersetzung stattfindet. In Wasser ist sie unlöslich. Um die freie (*p*) Nitrosulphdrylzimmtsäure zu erhalten, habe ich 5 Grm. des Sulfoeyanäthers mit 50 Grm. krystallisirten Barythydrats in 250 CC. Wasser in der Wärme gelöst. Es entsteht zunächst das Bariumsalz der Verbindung, das beim Erkalten der Lösung sich als ein gallertiger, amorpher, in heissem Wasser löslicher Niederschlag absetzt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gibt die angesäuerte Flüssigkeit die charakteristische Rhodanreaction. Es wurde daher filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert: es scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Körper aus, der sich jedoch an der Luft rasch bräunt und in eine harzige, amorphe Masse verwandelt. Ich versuchte das Harz in Ammoniak zu lösen und von neuem mit Salzsäure zu fällen. Es fiel jetzt auch das Product, wenn auch in geringerer Menge krystallinisch aus, das aber wiederum sofort verharzte. In Alkohol, Äther und Benzol war dieses Harz sehr leicht löslich, krystallisirte jedoch nicht daraus. Ob hier die (*p*) Nitrosulphdrylzimmtsäure oder ein weiteres Umwandlungsproduct vorlag, bleibt unentschieden. Ich habe die Frage nicht weiter verfolgt, da ich mich hauptsächlich für die Verbindungen der Orthoreihe interessirte. Die Orthonitrobenzylidenrhodaninsäure wird auf ganz gleiche Weise wie die Paraverbindung erhalten. Die Ausbeute ist ziemlich günstig. Aus 25 Grm. Rhodaninsäure erhielt ich 37 Grm. der neuen Substanz, entsprechend 74% der theoretischen Ausbeute. Der Körper ist ebenfalls in Wasser unlöslich, viel leichter löslich in Alkohol, als die (*p*) Verbindung. Leicht löslich in Alkalien. In Ammoniak gelöst, fällt er durch Salzsäure als ein

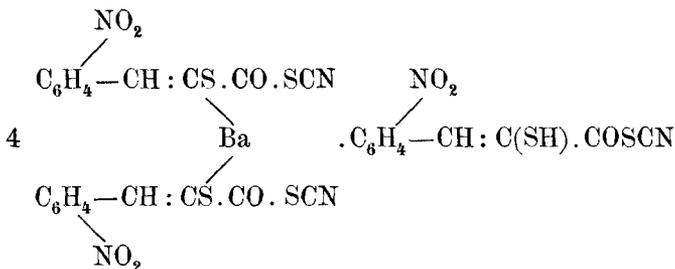
amorpher, weisser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt, scheidet er sich beim Erkalten in schwach gelblichen, fast farblosen Krystallen aus. Schmelzpunkt 188 bis 189°. Die Elementaranalyse der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab mir folgende Zahlen:

1. 0·1917 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·3192 Grm. CO₂ und 0·0480 Grm. H₂O oder 45·41% C und 2·78% H.
2. 0·1838 Grm. der Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 17·1 CC. N bei 18·5° C und 714 Mm. Barometerstand oder 10·10% N.
3. 0·2008 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·3498 Grm. BaSO₄ oder 23·94% S. Diese Zahlen entsprechen der Formel der Nitrobenzylidenrhodaninsäure =



Theorie	Versuch
C ₁₀ . . . 45·11%	45·41%
H ₆ . . . 2·21	2·78
N ₂ . . . 10·52	10·10
S ₂ . . . 23·91	23·94
O ₃ . . . 18·04	—

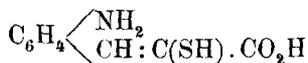
Versuche, die Nitroverbindung, zu verseifen, fielen nicht günstig aus. Vermischt man die Substanz mit 5% Barytwasser, so entsteht zunächst ein saures Bariumsalz, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Salz anfangs gallertig. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich es in orangefärbigen Krystallen. Drei Bariumbestimmungen in Präparaten verschiedener Darstellung ergaben 18·81%, 18·85% und 18·58% Ba, welche Zahlen einem sauren Salze von folgender Zusammensetzung:



das 18·6% Ba verlangt, entsprechen.

Als ich die (*o*) Nitrobenzylidenrhodaninsäure mit der zehnfachen Menge krystallisirten Barythydrats auf dem Wasserbade erwärmte, fand die Verseifung statt. Die tief blutrothe Lösung wurde filtrirt und mit Salzsäure zersetzt, es fiel jedoch dabei nichts aus. Es wurde daher aus der ganzen Lösung das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat von kohlensaurem Baryt auf dem Wasserbade eingeeengt. Ich erhielt ein in Wasser sehr leicht lösliches, in Alkohol unlösliches Salz, das durch wiederholte Auflösung in Wasser und Fällung mit Alkohol ganz frei von Rhodanbarium erhalten wurde. Leider konnte ich wegen der geringen Menge des Productes das Salz nicht analysiren.

Um die Nitrogruppe zu reduciren, habe ich anfangs alkoholisches Schwefelammonium angewendet. Bei Erwärmen damit auf dem Wasserbade, sei es in offenen Gefäßen, sei es in zugeschmolzenem Rohr, findet in wenigen Minuten die Einwirkung statt. Es scheidet sich neben Schwefel in geringer Menge auch ein krystallinischer Körper ab, welcher in Benzol oder Ligroin unlöslich, in Alkohol löslich ist. Ich habe die Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol und hierauf wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure rein erhalten. Leider ist die Ausbeute nur gering und in der alkoholischen Schwefelammonlösung war nicht viel mehr von der Substanz enthalten. Eine Stickstoffbestimmung in der Substanz ergab 7·20% N, welche Zahl der Formel der Amidosulphydrylzimmtsäure:



entspricht. Berechnet 7·12% N. Neben der Reduction findet

also durch das Ammoniak Verseifung statt und in der That enthielt die Schwefelammoniumlösung Rhodanwasserstoff. Wegen der geringen Ausbeute habe ich bei wiederholter Reduction statt Schwefelammonium Eisenoxydul angewendet und erzielte auf folgende Weise sehr gute Ausbeute.

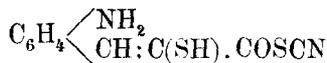
30 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulsalz werden in 80 CC. Wasser gelöst und die warme Lösung mit Ammoniak in geringem Überschusse zerlegt. Jetzt wurden der noch warmen Flüssigkeit 3 Grm. des Nitroproductes in Alkohol gelöst, hinzugegossen, umgerührt und rasch am Aspirator abfiltrirt. Das tief roth gefärbte, ammoniakalische Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein voluminöser, rother Niederschlag entstand. Dieser in Wasser unlösliche Körper wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt, woraus er sich beim Erkalten in schönen, blutrothen, atlasglänzenden Krystallen abscheidet. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, ergab der Körper bei der Elementaranalyse der Amidobenzylidenrhodaninsäure entsprechende Zahlen:

1. 0·2625 Grm. der Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0·4862 Grm. CO_2 und 0·0890 Grm. H_2O oder 50·51% C und 3·76% H.
2. 0·1393 Grm. der Substanz ergaben bei der Stickstoffbestimmung 14·9 CC. N. bei 17° C. und 722 Mm. Barometerstand oder 11·79% N.
3. 0·1062 Grm. der Substanz bei der Schwefelbestimmung nach der Methode von Carius gaben 0·2116 Grm. $BaSO_4$ oder 27·39% S.

Diese Zahlen entsprechen der Formel der Amidobenzylidenrhodaninsäure, welche verlangt:

Theorie	Versuch
$C_{10} \dots 50\cdot84\%$	$50\cdot51\%$
$H_8 \dots 3\cdot39$	3·76
$N_2 \dots 11\cdot86$	11·79
$S_2 \dots 27\cdot11$	27·39
o 6·77	—

Die (o) Amidobenzylidenrhodaninsäure:



zeigt wegen der Sulphydrylgruppe noch saure Eigenschaften. Sie löst sich in Alkalien und wird durch verdünnte Säuren daraus gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Veränderung mit citronengelber Farbe auf. Wasserzusatz fällt sie daraus in hell gelben Nadeln, welche, auf ein Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, die charakteristische blutrothe Farbe annehmen. Wahrscheinlich bildet sich ein in hellgelben Nadeln krystallisirendes, schwefelsaures Salz, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. Trocken erhitzt, werden die rothen Krystalle bei etwa 200° C. ebenfalls gelb, auf 265—269° erhitzt, zersetzte sich die Säure vollständig. Bei vorsichtigem Erwärmen im Reagensröhrchen sublimirt sie theilweise und es setzen sich gelbe Kryställchen an dem oberen Theile des Röhrchens ab. Die Reduction mittelst Eisenoxydul ist ganz glatt. Die Ausbeute beträgt 70% der theoretisch berechneten Orthoamidobenzylidenrhodaninsäure. Mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht, löst sie sich allmählig darin auf. Wird die Flüssigkeit filtrirt, bevor noch eine vollständige Lösung erfolgte, so erhält man zwei acetylrte Producte und zwar ist die im Anhydrid gelöste, die Diacetylverbindung. Die warm filtrirte Lösung wurde in Wasser gegossen. Nach vollständiger Zersetzung des Anhydrids krystallisirt die Diacetylverbindung aus. Dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird daraus unverändert durch Säuren gefällt. In kochendem Wasser ist er ebenfalls ein wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dieses, in goldgelben Nadeln krystallisirende Product 8·61% N und 20·14% S. Die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{N}_2\text{S}_2\text{O}$ verlangt:

$$\begin{array}{l} \text{N} \dots \dots 8\cdot75\% \\ \text{S} \dots \dots 20\cdot00 \end{array}$$

Der Schmelzpunkt der Diacetylverbindung liegt bei 189° C. Der in Anhydrid ungelöste Theil ist nicht etwa die unveränderte Amidosäure, sondern das Monoacetylproduct. Auch dieser Körper ist in Ammoniak leicht löslich und wird durch Säuren unverändert daraus gefällt. In Alkohol ist er sehr schwer löslich und

krystallisirt aus der heissen Lösung in langen, citronengelben Nadeln. Einmal aus Alkohol umkrystallirt und über H_2SO_4 getrocknet, enthielt dies Product:

N 9·72%
S 22·96

Die Formel $C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$ verlangt:

N 10·03%
S 23·02

Im Capillarröhrchen schmilzt diese Verbindung bei 280° bis 285° , wobei sie sich aber gänzlich zersetzt.

Welche Wasserstoffe der Amidobenzylidenrhodaninsäure durch Acetyl ersetzt sind, kann kaum zweifelhaft sein. Die Löslichkeit der beiden Acetylderivate in Alkalien spricht für die Gegenwart der Sulphydrylgruppe und es sind jedenfalls die beiden Amidowasserstoffe, welche successive durch Acetyl ersetzt wurden.

Der Versuch, die (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu verseifen, gab mir kein günstiges Resultat, vielleicht nur deshalb, weil ich mit zu geringen Mengen der Substanz operirte. 3 Grm. (*o*) Amidobenzylidenrhodaninsäure wurden mit der zehnfachen Menge Barythydrat in 20% Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper ging ganz in Lösung, unter Abspaltung von Rhodanwasserstoff. Da weder durch Salzsäure noch durch Essigsäure etwas aus der Lösung gefällt wurde, so habe ich aus der Flüssigkeit das Barythydrat durch Kohlensäure entfernt, und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein schmutziggelber, harziger Rückstand, aus welchen aber die freie (*o*) Amidosulphydrylzimmtsäure zu isoliren mir nicht gelang. Die Vermuthung liegt nahe, dass beim Eindampfen des Barytsalzes eine Condensation stattgefunden habe, namentlich da ich durch Reduction des Sulfoeyanäthers der (*o*) Nitrosulphydrylzimmtsäure mittelst Schwefelammonium einen krystallinischen Körper erhielt, der aller Wahrscheinlichkeit nach die gesuchte (*o*) Amidosulphydrylzimmtsäure war. So weit sind meine Untersuchungen gediehen, als ich durch Mangel an Zeit und Material dieselben abbrechen musste, ohne zu den mich besonders interessirenden Conden-

sationsproducten der (o) Amidosulphydrylzimmtsäure zu gelangen. Überblickt man nun die ganze Reihe der von mir dargestellten Verbindungen, so sind das alles schön krystallisirende, schwer lösliche, meistens gelb gefärbte Substanzen. Ob die (o) Amidosulphydrylzimmtsäure irgend welche schwefelhaltige Producte von tinctoriellen Eigenschaften geben wird, ist mir nicht wahrscheinlich. Vielleicht gerade wegen der Gegenwart des Sulphydryls im Molekül finden leicht Verharzungen statt, wodurch die Reindarstellung der Condensationsproducte erschwert wird. Allerdings sind die von mir erhaltenen Verbindungen erst daraufhin zu untersuchen. Mit den stets nur geringen disponiblen Mengen konnte ich kaum ihre Zusammensetzung und Eigenschaften feststellen.

Ich habe versucht die (o) Amidobenzylidenrhodaninsäure zu diazotiren, erhielt aber hierbei nur gelbe amorphe Producte, die durch Wasser unter Stickstoffentwicklung sich zersetzten.

Nencki's Laboratorium in Bern.
