

Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure

von

Julian Freydl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1889.)

Durch Einwirkung von Halogenderivaten der Fettsäuren auf Thioharnstoffe oder Rhodanammonium, respective Rhodanwasserstoff entstehen bekanntlich unter Austritt von Halogenwasserstoff Körper, welche man als Verbindungen der Thiohydantoingruppe im weiteren Sinne des Wortes zusammenfassen kann. Dieselben geben, wie aus den Untersuchungen von Andreasch, Maly, Liebermann und Lange, v. Nencki und dessen Schülern u. A. hervorgeht, bei der Einwirkung von Alkalien oder Metallsalzen neben einer Thiofettsäure (oder richtiger Sulphydrylfettsäure) entweder Cyanamid (eigentliche Thiohydantoïne) oder Cyansäure, respective deren Zersetzungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak (Senfölessigsäure, Carbaminthioglycolsäure) oder endlich Rhodanwasserstoff (Rhodaninsäure).

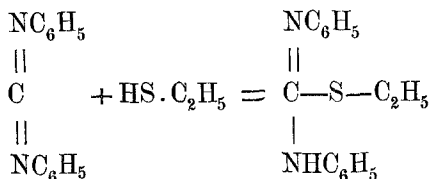
Für die eigentlichen Thiohydantoïne ist auch eine Synthese aus diesen ihren Zerfallsproducten nachgewiesen worden; so erhielt R. Andreasch aus Cyanamid und Thioglycolsäure das Thiohydantoïn par excellence¹ und aus Thioglycolsäure und den entsprechenden Cyanamiden das Allyl- und Phenylthiohydantoïn.² Von Will wurde diese Reaction auch auf andere Körper mit ähnlicher Constitution, wie den Äthylester der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure³ ausgedehnt, indem er zeigte, dass sich der-

¹ Monatshefte f. Chemie, 1, 422.

² Daselbst. 2, 775.

³ Berichte d. d. chem. Gesellsch. 15, 1308 u. 1312.

selbe synthetisch aus Äthylmercaptan und Carbodiphenylimid aufbauen lässt:



Dagegen ist noch keine Synthese der anderen Körper der Thiohydantoingruppe versucht worden.

Ich liess deshalb auf Thioglycolsäure Rhodanwasserstoff einwirken, um so zur Rhodaninsäure zu gelangen.

Die Versuchsanordnung war folgende: Thioglycolsäure, aus Kaliumsulfhydrat und Chloressigsäure gewonnen, wurde in absolutem Alkohol gelöst, dazu ein Überschuss von Rhodankalium gegeben und in die Lösung nun Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde die äusserst stark riechende Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Chlorkalium am Wasserbade verdampft, der gelbliche krystallinische Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, von einem sich ausscheidenden gelben, übelriechenden Öle (Thioglycolsäureester?) getrennt und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie zeigten danach alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rhodaninsäure v. Nencki's und auch deren Schmelzpunkt von 168°. Die Analyse der Substanz bestätigte, dass Rhodaninsäure vorlag.

Bei der Analyse gestaltete sich die Schwefelbestimmung besonders schwierig, wie schon v. Nencki hervorhebt; nach der Methode von Carius wurden stets zu niedrige Zahlen (41% statt 48%) erhalten, während beim Erhitzen mit Soda und Kaliumchlorat Verpuffung eintrat.

Erst auf folgende Art wurden brauchbare Zahlen erhalten.

Die Substanz wurde zuerst im Rohre mit viel Soda, der nur etwas Salpeter beigemischt war, geglüht, nach dem Erkalten die Masse in Wasser gelöst, die Lösung in einer Platinschale verdampft und durch neuerliches Glühen unter Zusatz von Salpeter vollständige Oxydation bewirkt.

Analyse.

I. 0·2245 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·222 g Kohlensäure und 0·048 g Wasser, entsprechend 0·0605 g Kohlenstoff und 0·0053 g Wasserstoff.

II. 0·162 g Substanz gaben 15 cm³ Stickstoff bei 19° und 736 mm Barometerdruck.

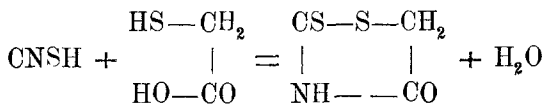
III. 0·243 g Substanz gaben, wie oben angegeben, behandelt, 0·845 g Baryumsulfat, entsprechend 0·116 g Schwefel.

Berechnet für	Gefunden		
	I.	II.	III.
$C_3H_3NS_2O$			
27·06% C	26·97	—	—
2·25% H	2·38	—	—
10·25% N	—	10·29	—
48·12% S	—	—	47·76

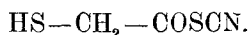
Da der auf gewöhnliche Weise dargestellten Thioglycolsäure möglicherweise etwas Chloressigsäure beigemischt sein konnte, welche dann mit den vorhandenen Rhodanverbindungen zu Rhodaninsäure zusammentreten würde, wurde der Versuch, um ihn vollends einwandfrei zu machen, nochmals mit ganz reiner Thioglycolsäure wiederholt, die aus durch Zersetzung von Thiohydantoïn mit Barythydrat gewonnenem Barytsalze dargestellt worden war; das Ergebniss war dasselbe.

Zur weiteren Identificirung der Rhodaninsäure wurde noch durch Einwirkung von Eisenchlorid das Rhodaninroth dargestellt.

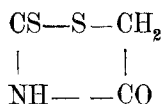
Die Rhodaninsäure ist demnach in dem vorstehend beschriebenen Versuche nach folgender Gleichung entstanden:



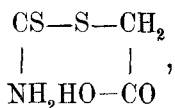
Diese synthetische Bildung der Rhodaninsäure aus Rhodanwasserstoff und Thioglycolsäure spricht scheinbar zu Gunsten der Ansicht von v. Nencki, welcher die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycolsäure anspricht:



Gestützt aber auf die Untersuchungen und Ausführungen von R. Andreasch¹ glaube ich dennoch, dass man diese Synthese der Bildung von Thiohydantoïn aus Cyanamid und Thioglycolsäure an die Seite zu setzen hat, das heisst, dass auch der Rhodaninsäure die Ringformel zukommt:



Vielleicht erklärt man den Mechanismus der Reaction am richtigsten, wenn man zunächst eine Anlagerung von Rhodanwasserstoff an die Sulfhydrylgruppe der Thioglycolsäure annimmt:



wodurch eine Thiocarbaminthioglycolsäure entstünde, welche dann unter Wasseraustritt und ringförmigen Zusammenschluss Rhodaninsäure bildet.

Sehr wahrscheinlich wird auch diese Reaction nicht nur in dem einen Falle Giltigkeit haben, sondern allgemeiner Anwendung fähig sein; ebenso dürfte unter passenden Versuchsbedingungen aus Thioglycolsäure und Cyansäure Carbaminthioglycolsäure oder deren Anhydrid, die sogenannte Senfölessigsäure, erhältlich sein.

¹ Diese Berichte, vorstehende Abhandlung.