

Über Condensationsproducte der Rhodaninsäure und verwandter Körper mit Aldehyden

von

Arthur Zipser,

Assistent an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1902.)

M. v. Nencki und N. Sieber¹ haben nachgewiesen, dass sich Rhodaninsäure leicht unter dem condensierenden Einflusse der Schwefelsäure mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzylidenrhodaninsäure verbindet, welche Verbindung, mit Barythydrat gekocht, sich in Sulfhydrylzimmtsäure und Rhodanwasserstoff spaltet. Auf gleiche Weise erhielt Bondzýnski² aus Rhodaninsäure und *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd die entsprechenden Nitrobenzylidenrhodaninsäuren. Der Versuch Bondzýnski's, aus der *o*-Nitrobenzylidenrhodaninsäure durch Reduction und Spaltung zu einer *o*-Amidosulfhydrylzimmtsäure, respective deren Anhydrid, einem geschwefelten Chinolin, zu kommen, verliefen resultatlos. Später hat Andreasch³ nachgewiesen, dass auch Thiohydantoin und Senfölessigsäure sich sehr leicht mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt zu Benzylidenthiohydantoinensäure und Benzylidensenfölessigsäure unter Einwirkung von Ätznatron condensieren.

Es zeigte sich, dass einige von den genannten Autoren erhaltene Condensationsproducte schwach gefärbte Körper sind

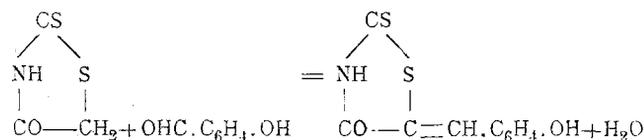
¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., *17*, 2278.

² Monatshefte für Chemie, *8*, 357.

³ Dasselbst, *8*, 421 und *10*, 73.

und selbst die Faser färben: so z. B. färbt die Benzylidenrhodaninsäure die Wolle und Seide schwach gelb, während die Nitrobenzylidenrhodaninsäure die Wolle bedeutend stärker färbte.

Weitere Überlegungen ließen annehmen, dass durch Einführung der auxochromen Hydroxylgruppe in den Phenylrest der Farbstoffcharakter besser zur Geltung kommen könnte. Es wurde deshalb der Versuch mit Salicylaldehyd anstatt mit Benzaldehyd gemacht, wobei eine *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure zu erwarten war, gemäß der Gleichung:



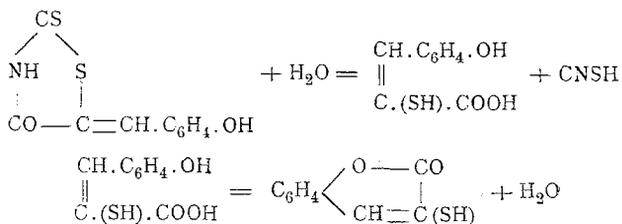
Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

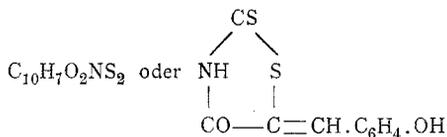
Auf gleiche Weise wurden aus Thiohydantoin und Senfölessigsäure die entsprechenden Verbindungen erhalten.

Die Condensationsproducte haben in der That Charakter von Farbstoffen, wenn sie sich auch nicht als technisch verwertbar erwiesen. Die unten beschriebene *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure färbt Wolle und Seide direct lebhaft gelb, ähnlich der durch Naphtolgelb S hervorgebrachten Färbung. Etwas schwächer in der Farbenwirkung war das *o*-Oxybenzylidenthiohydantoin und die *o*-Oxybenzylidensenfölessigsäure. Alle drei Färbungen erwiesen sich aber als nicht lichtecht.

Die erhaltenen Condensationsproducte boten auch in anderer Richtung Interesse, indem man erwarten konnte, dass sie bei der Spaltung eine Sulfhydryl- α -oxyzimmtsäure, respective deren Anhydrid, ein Cumarinderivat, liefern würden.

Die Bildung des Körpers sollte demnach gemäß der Gleichung erfolgen:



***o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure.**

Ich versuchte die Condensation sowohl mit concentrirter Schwefelsäure (Nencki), als auch mit Natriumhydroxyd (Andreasch) und erhielt in beiden Fällen die gleichen Producte.

a) Condensation mit concentrirter Schwefelsäure.

2 g Rhodaninsäure wurden mit einem Gemische von 10 g Alkohol (96%) und 6 g concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und 3 g Salicylaldehyd in kleinen Portionen eingetragen. Danach wurde noch 20 Minuten erhitzt und dann erkalten gelassen. Die Flüssigkeit war zu Anfang rothgelb gefärbt und wurde beim Kochen intensiv rothbraun. Beim Erkalten schieden sich aus der Flüssigkeit rothgelbe, stahlblauschillernde Krystallnadeln aus. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde durch Eingießen in Wasser noch eine weitere Menge des Condensationsproductes in Gestalt eines eigelben krystallinischen Niederschlages erhalten.

b) Condensation mit Natriumhydroxyd.

Je 5 g Rhodaninsäure wurden mit den molecularen Mengen von Natriumhydroxyd und Salicylaldehyd in circa 200 g Wasser gelöst und nun soviel Alkohol hinzugegeben, dass die Tropfen des Salicylaldehyds gerade verschwanden. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrothbraun. Schon nach ungefähr halbstündigem Stehen bei Zimmertemperatur schieden sich aus der Flüssigkeit gelbrothe Krystallnadeln aus; die Hauptmasse wurde aus der Lösung durch Essigsäure in Gestalt eigelber Flocken abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit der ersten Ausscheidung vereinigt und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, wodurch rothgelbe, glänzende, kurze Nadeln erhalten wurden, die eine stahlblaue Oberflächenfarbe besaßen. Die Ausbeute war in dem letzteren Falle entschieden

größer, auch war das erhaltene Product reiner, so dass die Condensation mit Lauge den Vorzug vor der mit concentrirter Schwefelsäure besitzt. Die Mutterlaugen wurden eingeeengt, wodurch noch weitere Antheile des Productes erhalten wurden. Es hat sich von Vortheil erwiesen, nicht mehr als 5 g Rhodaninsäure auf einmal in Arbeit zu nehmen, weil sonst, besonders nach dem ersten Verfahren, größere Mengen schwer zu entfernender harziger Nebenproducte entstehen.

Dieselbe Darstellungsweise wurde, wie gleich hier bemerkt werden soll, bei allen übrigen Condensationsproducten angewendet.

Die Verbindung schmilzt bei 200° C. unter Zersetzung. In Wasser ist der neue Körper schwer löslich, ebenso in Benzol, selbst kochendem; leicht wird er von siedendem Alkohol, auch von Äther und Aceton schon in der Kälte gelöst. Der Körper hat Säurecharakter, da er sich in Alkalien mit dunkelrothbrauner Farbe löst und aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt werden kann.

Analyse:

- I. 0·2125 g Substanz gaben 12 cm³ trockenen N bei 16° C. und 710·07 mm Druck, entsprechend 0·01325 g N.
- II. 0·1335 g gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2639 g BaSO₄, entsprechend 0·0362 g S.
- III. 0·2376 g gaben beim Verbrennen im offenen Rohre und vorgelegtem Bleikaliumchromat 0·4419 g CO₂ und 0·0677 g H₂O, entsprechend 0·1205 g C und 0·00752 g H.
- IV. 0·2291 g gaben 12·6 cm³ trockenen N bei 21° C. und 720·6 mm Druck, entsprechend 0·01388 g N.

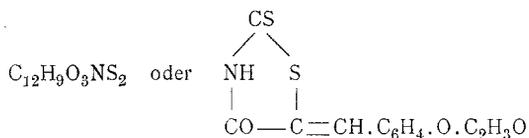
Diese Werte führten zur Formel C₁₀H₇O₂NS₂ des erwarteten Körpers, welche verlangt:

	Berechnet		Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.		
C ₁₀	120	50·63	—	—	50·72	—
H ₇	7	2·95	—	—	3·16	—
N	14	5·91	6·23	—	—	6·06
S ₂	64	27·00	—	27·12	—	—
O ₂	32	13·51	—	—	—	—
<hr/>						
Mol. =	237	100·00				

Es war demnach der Process gemäß der oben aufgestellten Gleichung verlaufen und muss die neue Substanz als *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure bezeichnet werden.

Spaltungsversuche der *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure wurden durch Erhitzen mit Barythydrat, Kalilauge sowie Salzsäure theils am Rückflusskühler, theils im geschlossenen Rohre auszuführen versucht, ohne aber außer Rhodanwasserstoffsäure fassbare Producte zu erhalten. Das Auftreten dieser Säure macht es sehr wahrscheinlich, dass der Process in der oben angegebenen Weise verlief; die primär entstehende Sulfhydryl-*o*-oxyzimmtsäure erleidet dabei offenbar weitergehende Veränderungen unter Harzbildung.

Acetyl-*o*-oxybenzylidenrhodaninsäure.



5 g *o*-Oxybenzylidenrhodaninsäure wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhitzt, wobei nach kurzer Zeit Lösung eintrat. Nach zwei Stunden wurde erkalten gelassen, wobei sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit feine, goldgelbe, glänzende Nadeln abschieden, welche zu warzenartigen Krystalldrusen vereint waren. Beim Einengen der Mutterlaugen wurde noch eine reichliche Menge des Acetylproductes gewonnen. Diese Verbindung, aus heißem 70procentigen Alkohol umkrystallisiert, ergab lange, goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 168° C.

Analyse: 0·2583 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4891 g CO₂ und 0·0821 g H₂O, entsprechend 0·1334 g C und 0·0091 g H.

In 100 Theilen:

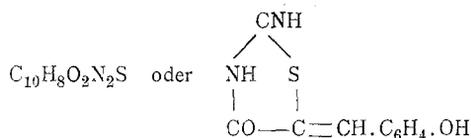
	Berechnet für <u>C₁₂H₉O₃NS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C.....	51·61	51·65
H.....	3·22	3·52

Schwefel und Stickstoff wurden qualitativ nachgewiesen.

Obenstehende Werte zeigen, dass eine Acetylgruppe eingetreten ist und man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man die Substitution im Hydroxyl der Phenylgruppe annimmt.

Die Verbindung ist auch in kochendem Wasser sehr schwer, dagegen aber in Äther, Aceton und Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich.

***o*-Oyybenzylidenthiohydantoïn.**



Der Körper wurde nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt.

Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden Warzen erhalten, welche unter dem Mikroskop aus feinen Prismen sich bestehend erwiesen, die hie und da zu garbenartigen Büscheln vereinigt waren. Die Verbindung schmilzt bei 215° C. unter Zersetzung.

Analyse:

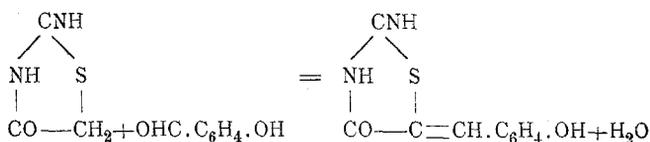
- I. 0·2732 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·5442 g CO₂ und 0·0948 g H₂O, entsprechend 0·1484 g C und 0·01053 g S.
- II. 0·2031 g gaben 23·6 cm³ trockenen N bei 18·6° C. und 718·71 mm Druck, entsprechend 0·02614 g N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₈O₂N₂S</u>	Gefunden	
		I.	II.
C.	54·54	54·32	—
H	3·63	3·85	—
N	12·73	—	12·87

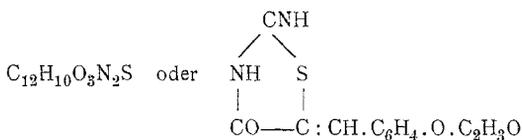
Der Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Bildung des Körpers erfolgt sonach gemäß der Gleichung:



Die Verbindung ist in Wasser und Aceton auch in der Wärme sehr schwer löslich und in Äther und Benzol vollkommen unlöslich.

Acetyl-*o*-oxybenzylidenthiohydantoin.



Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisieren aus 70procentigem Alkohol wurden schöne hellgelbe Nadeln in Drusen erhalten, welche undeutlich zwischen 223 bis 228° C. unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz ist in der Wärme in Wasser und Äther nahezu unlöslich, in Aceton und Benzol sehr schwer löslich.

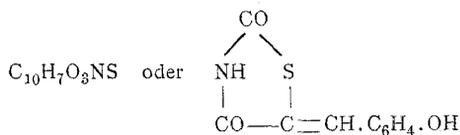
Analyse: 0·2267 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4547 g CO₂ und 0·0831 g H₂O, entsprechend 0·124 g C und 0·0092 g H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₀O₃N₂S</u>	Gefunden
C	54·96	54·70
H	3·82	4·05

Der Stickstoff und Schwefel wurden qualitativ nachgewiesen.

o-Oxybenzylidensenfölessigsäure.



Dieselbe wurde sowohl direct durch Addition hergestellt, als auch aus dem *o*-Oxybenzylidenthiohydantoin.

a) Directe Darstellung.

Die Condensation unter Einfluss des Ätznatrons verlief hier viel langsamer und war erst nach circa zwei Wochen beendet.

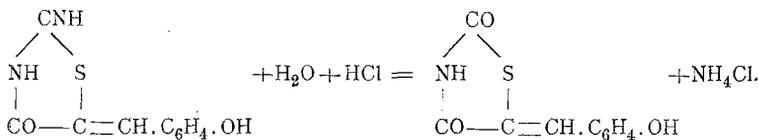
Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol stellte die Substanz hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 230°C. dar.

b) Darstellung aus *o*-Oxybenzylidenthiohydantoin.

Da das Thiohydantoin beim Kochen mit Salzsäure in Senfölessigsäure¹ (Dioxythiazol) übergeht, so ließ sich ein analoger Process auch hier erwarten.

5 g *o*-Oxybenzylidenthiohydantoin wurden durch eine halbe Stunde mit starker Salzsäure gekocht und erkalten gelassen, von dem krystallinischen Niederschlag abgesaugt und dieser aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es ergaben sich hellgelbe, zu Drusen angeordnete Nadeln, welche bei 230°C. unter Zersetzung schmolzen und mit dem oben erhaltenen Körper identisch waren. In den Mutterlaugen war deutlich Ammoniumchlorid nachzuweisen.

Die Verbindung entsteht also nach folgendem Schema:



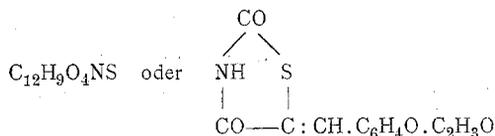
Analyse: 0.2445 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 15.4 cm³ trockenen N bei 22° C. und 703.72 mm Druck, entsprechend 0.0165 g N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₀ H ₇ O ₃ NS	Gefunden
N	6.34	6.74

Die Verbindung ist selbst in der Wärme in Wasser sehr schwer löslich und in Äther, Aceton und Benzol vollkommen unlöslich.

¹ Volhard, Journal für prakt. Chemie, (2), 9, 6.

Acetyl-*o*-oxybenzylidensenfölessigsäure.

Das in analoger Weise dargestellte Acetylproduct stellte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine weiße Nadeln mit schwach röthlichem Stiche dar. Die Verbindung schmilzt scharf bei 171° C. In heißem Wasser und Benzol ist sie schwer löslich, dagegen aber in Äther und Aceton schon in der Kälte.

Analyse: 0·2600 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·5201 g CO₂ und 0·0826 g H₂O, entsprechend 0·14184 g C und 0·0092 g H.

In 100 Theilen:

	Berechnet für C ₁₂ H ₉ O ₄ NS	Gefunden
C.....	54·75	54·55
H.....	3·42	3·54

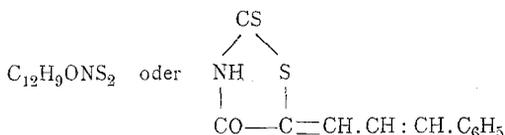
Also auch hier war eine Acetylgruppe eingetreten.

Die Acetylproducte besaßen keine Verwandtschaft zur Faser, waren auch viel weniger gefärbt, als ihre Muttersubstanzen.

Auch mit dem *o*-Oxybenzylidenthiohydantoin und der *o*-Oxybenzylidensenfölessigsäure führten Spaltungsversuche zu keinen fassbaren Producten, in jedem Falle resultierten harzige Massen, die zur weiteren Untersuchung ungeeignet waren.

Die Leichtigkeit, mit der Rhodaninsäure, Senfölessigsäure und Thiohydantoin mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Condensationsproducte lieferten, machten es wünschenswert, die Reaction auch auf andere Aldehyde auszudehnen; es wurden deshalb die folgenden Versuche ausgeführt.

Cinnamylenrhodaninsäure.



Je 5 g Rhodaninsäure wurden in der bereits beschriebenen Weise mit äquivalenten Mengen von Ätznatron und Zimmtaldehyd zusammengebracht. Um vollständige Lösung zu erzielen, wurde schwach erwärmt.

Die durch Essigsäure gefällte Verbindung wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert, wonach sie lange, goldgelbe Nadeln bildete, welche undeutlich zwischen 208 bis 211° C. unter Zersetzung schmolzen.

Analyse: 0.1902 g Substanz gaben 0.408 g CO₂ und 0.0649 g H₂O, entsprechend 0.11127 g C und 0.0072 g H.

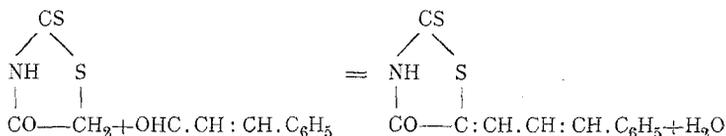
Diese Werte führen zur erwarteten Formel einer Cinnamylenrhodaninsäure, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₉ONS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C.....	58.3	58.5
H.....	3.64	3.78

Der Stickstoff und Schwefel wurden qualitativ nachgewiesen.

Die Bildung des Körpers erfolgt demnach gemäß der Gleichung:

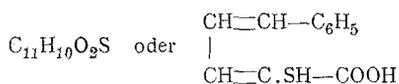


Die Verbindung ist in Wasser selbst in der Wärme schwer löslich, dagegen aber in Äther, Aceton und Benzol schon in der Kälte.

Obwohl die Verbindung keine auxochrome Hydroxylgruppe enthält, so hat sie doch infolge ihrer sauren Natur und möglicherweise durch die Häufung der Doppelbindungen entschieden Farbstoffcharakter. Seide und besonders Wolle werden beim Erwärmen mit der wässrigen Lösung des Körpers gelb gefärbt.

Spaltung der Cinnamylenrhodaninsäure.

α -Sulphydrylcinnamylenakrylsäure.



3 g Cinnamylenrhodaninsäure wurden mit 20 g kristallisiertem Barythydrat in der Reibschale verrieben, in circa 300 cm³ Wasser aufgeschlemmt und durch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit war braungelb gefärbt und wurde beim Kochen lichter. Die Lösung wurde von einer kleinen Menge gebildetem kohlen-sauren Baryt abfiltriert und das Filtrat direct mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch ein gelblichweißer krystallinischer Niederschlag ausfiel, der in siedendem Alkohol gelöst und wieder durch Wasser gefällt wurde. Unter dem Mikroskop stellte der lichtgelbe Niederschlag feine zu Sternchen vereinigte Nadeln von sehr gleichförmigem Aussehen dar, ohne jede amorphe Beimengung, so dass an der Reinheit der Substanz nicht zu zweifeln war.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 149° C., sie ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber von Aceton, Äther und Benzol schon in der Kälte leicht gelöst.

Analyse:

- I. 0·2011 g der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0·4707 g CO₂ und 0·0907 g H₂O, entsprechend 0·1284 g C und 0·01008 g H.
- II. 0·1833 g gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2062 g BaSO₄, entsprechend 0·0283 g S.

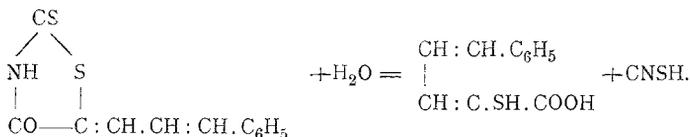
Diese Werte führen zur Formel einer α -Sulphydrylcinnamylenakrylsäure, welche verlangt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_9S$	Gefunden	
		I.	II.
C	64·08	63·85	—
H	4·84	5·01	—
S	15·54	—	15·43

Dass kein Stickstoff vorhanden ist, wurde qualitativ nachgewiesen.

Die Spaltung der Cinnamylenrhodaninsäure durch Barythydrat erfolgt also unter Wasseraufnahme nach folgendem Schema:



Im Filtrat von der Rohsäure konnte auch Rhodanwasserstoff mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Da die Säure eine Sulphydrylgruppe besitzt und solche Säurengemäß der Erfahrung von Andreasch¹ und P. Claësson² in alkalischer Lösung mit Eisenchlorid Farbenreactionen (»Thioglykolsäurereaction«) geben, so war es naheliegend, auch diese Säure daraufhin zu untersuchen. In der That erhielt man bei Zusatz von einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung zu der in Wasser aufgeschlemmten Säure und darauffolgendem Zusatz von Ammoniak oder Alkalien eine schmutzig smaragdgrüne Färbung; es gibt also die Säure eine ganz ähnliche Reaction, wie sie von Andreasch³ für die Sulphydrylzimmtsäure angegeben wurde.

Die grüne Färbung verschwindet nach einiger Zeit, offenbar unter Oxydation der Säure zur entsprechenden Disulfid-säure, welche man auch durch Zusatz von Jodlösung zur alkoholischen Säurelösung und Ausfällen mit Wasser in Gestalt

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, 12, 1390.

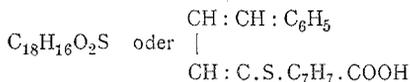
² Daselbst, 14, 411.

³ Monatshefte für Chemie, 10, 81.

eines eigelben Niederschlages erhalten kann. Analysiert wurde dieselbe nicht, weil sie nur als amorpher Körper erhalten wurde.

Zur weiteren Charakterisierung wurde nach dem Vorgange von F. Suter¹ die Benzylverbindung herzustellen versucht.

Benzyl- α -sulfhydrylcinnamylenakrylsäure.



3 g Substanz wurden in circa 200 cm^3 10procentiger Natronlauge gelöst, mit 12 g Benzylchlorid versetzt und geschüttelt; nach wenigen Minuten fiel aus der gelbrothen Lösung ein lichtgelber Niederschlag heraus, welcher, wie die Untersuchung ergab, das Natriumsalz der Benzyl- α -sulfhydrylcinnamylenakrylsäure ist. (Gefunden: 7·39, berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NaO}_2\text{S}$ 7·24% Natrium.) Die Flüssigkeit wurde, ohne vom Niederschlag abzufiltrieren, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und die freie Säure, die sich als gelber Niederschlag abgeschieden hatte, durch Schütteln in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des größten Theiles des Äthers krystallisierte die Säure in sehr feinen, gelben, sich kreuzenden Nadeln aus, wobei das beigemengte Benzylchlorid in der Mutterlauge verblieb. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther waren die Krystalle vollkommen analysenrein und schmolzen scharf bei 164° C. Getrocknet stellt die Säure einen seidenglänzenden gelben Krystallfilz dar. Die unten angeführte Analyse bewies, dass man wirklich die Benzylverbindung einer α -Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure in den Händen hatte.

Analyse: 0·2031 g gaben 0·542 g CO_2 und 0·0998 g H_2O , entsprechend 0·148 g C und 0·01109 g H.

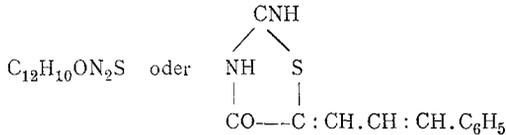
In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$	Gefunden
C.....	72 97	72·87
H.....	5·41	5 46

¹ Zeitschrift für physiolog. Chemie, 20, 562 bis 563.

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther und Aceton ziemlich leicht und in Wasser fast unlöslich.

Cinnamylenthiohydantoin.



Die in schon beschriebener Weise erhaltene Verbindung wurde durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt und stellte nach dem Trocknen gelbe mikroskopische Nadeln dar. Sie beginnt bei 235° C. sich zu schwärzen, ein Schmelzpunkt konnte nicht wahrgenommen werden.

Analyse:

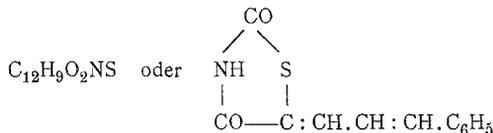
- I. 0·168 g gaben 0·3859 g CO₂ und 0·0689 g H₂O, entsprechend 0·10524 g C und 0·00765 g H.
- II. 0·1829 g gaben 20 cm³ trockenen N bei 20° C. und 734 mm Druck, entsprechend 0·02252 g N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₀ON₂S</u>	Gefunden	
		I.	II.
C	62·61	62·64	—
H	4·35	4·49	—
N	12·18	—	12·32

Die Verbindung ist in Wasser, Äther und Benzol selbst in der Wärme schwer, leichter dagegen in heißem Aceton löslich.

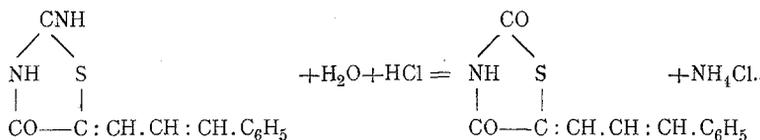
Cinnamylensenfölessigsäure.



Wurde auf beide möglichen Arten dargestellt, einerseits direct, andererseits durch Kochen des Cinnamylenthiohydantoin mit Salzsäure.

Aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, stellte sie mikroskopische lichtgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkte 214 bis 216° C. dar.

Ein Körper von ganz gleichen Eigenschaften wurde durch halbständiges Kochen des Cinnamylenthiohydantoin mit starker Salzsäure erhalten, wobei im Filtrat leicht Salmiak nachgewiesen wurde. Also auch hier vollzog sich die Umsetzung nach der Gleichung:



Analyse: 0·3092 g gaben 17 cm³ trockenen N bei 22° C. und 733·1 mm Druck, entsprechend 0·01886 g N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₉O₂NS</u>	Gefunden
N	6·06	6·10

Die Verbindung ist in Wasser, Äther und Benzol sehr schwer löslich, selbst in der Wärme, dagegen in Aceton schon in der Kälte leicht löslich.

Bei der Spaltung mit Barythydrat wurde sowohl aus dem Cinnamylenthiohydantoin, als auch aus der Cinnamylensulfensäure α-Sulphydrylcinnamylakrylsäure erhalten, welche leicht durch ihre Eisenreaction, durch den Schmelzpunkt, dann durch die Überführung in die Benzylverbindung und den Schmelzpunkt der letzteren identifiziert werden konnte.