

# Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte

(I. Mitteilung)

von

**Rudolf Andreasch** und **Dr. Artur Zipser.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1903.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1</sup> Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure mit Aldehyden beschrieben, von denen insbesondere das mit Salicylaldehyd den Charakter eines Farbstoffes besaß und tierische Faserstoffe lebhaft gelb färbte. An eine praktische Verwertung dieser Farbstoffe war aber wegen ihrer verhältnismäßig geringen Lichteinheit nicht zu denken. Dagegen lag die Annahme nahe, daß man durch Vergrößerung des Moleküles, etwa durch Einführung des Benzolrestes, zu beständigeren und brauchbareren Farbstoffen gelangen könnte.

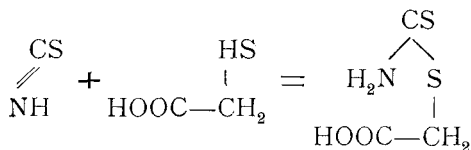
Von diesem Gesichtspunkte aus wurde zunächst die Herstellung einer am Stickstoff phenylierten Rhodaninsäure versucht.

Wie Jul. Freydl<sup>2</sup> unter der Leitung des einen von uns vor Jahren nachgewiesen hat, läßt sich die Rhodaninsäure synthetisch durch Addition von Thioglykolsäure und Rhodanwasserstoffsäure erhalten, die in diesem Falle in ihrer isomeren Form als Isothiocyansäure zur Wirkung kommen dürfte:

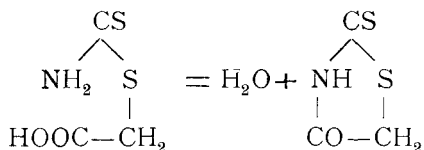
---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 23, 958.

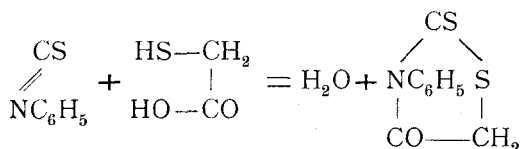
<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, 10, 83.



Es entsteht dabei zuerst Thiocarbaminthioglykolsäure, welche dann durch Wasserabspaltung unter Ringschließung in Rhodaninsäure übergeht:



Ersetzte man nun in diesem Prozesse den Rhodanwasserstoff durch ein Senföl, z. B. Phenylsenföl, so konnte die Bildung der am Stickstoff phenylierten Rhodaninsäure erwartet werden:

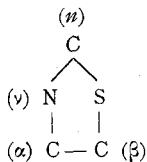


Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

#### $\nu$ -Phenylrhodaninsäure.<sup>1</sup>

Zur Darstellung dieses Körpers wird Phenylsenföl mit etwas mehr als der berechneten Menge Thioglykolsäure in wässriger Lösung, der man passenderweise zur Erhöhung der Löslichkeit des Senföles etwas Alkohol zugesetzt hat, am Rückflußkühler unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes, um einerseits einer Oxydation der Thioglykolsäure vorzubeugen, andererseits das besonders zu Anfang eintretende starke

<sup>1</sup> Zur genauen Bezeichnung der Substituenten haben wir das von Hantzsch vorgeschlagene Schema



beibehalten.

Stoßen zu verhindern, erhitzt. Nach einiger Zeit werden die Tropfen des Senföles dicker und verwandeln sich allmählich in einen gelblichen Krystallbrei, der stets noch etwas unverändertes Senföl eingeschlossen enthält, selbst wenn in der Flüssigkeit noch reichlich Thioglykolsäure vorhanden ist. Es gelingt anscheinend nicht, die Reaktion vollständig zu Ende zu führen, möglicherweise weil ein Gleichgewichtszustand eintritt. Wir haben es deshalb vorgezogen, nach etwa zweistündigem Erhitzen das unangegriffene Senföl im Wasserdampfstrom überzutreiben. Die während dem Erkalten abgeschiedene Krystallmasse wird nach dem Abfiltrieren am besten aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, in welchem sie übrigens nicht besonders leicht löslich ist.

Es wurden auch Versuche gemacht, die Körper durch Erhitzen im Rohr in wässrig alkoholischer oder in ätherischer Lösung zur Verbindung zu bringen; doch bietet diese Methode keine besonderen Vorteile dar, wenn auch dabei eine Verflüchtigung des Senföles, die sonst in geringem Grade immer eintritt, ausgeschlossen ist.

Der neue Körper krystallisiert in schwefelgelben Blättchen oder flachen, dünnen Nadeln; die ganz reine Verbindung scheint übrigens eine geringe Eigenfarbe zu besitzen, denn einige Male wurden Produkte von sehr lichter Farbe erhalten; es scheinen also ähnliche Verhältnisse obzuwalten, wie sie Miolati<sup>1</sup> bezüglich der Farbe der Rhodaninsäure beobachtet hatte.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 192 bis 193° (unkorrigiert). Die Ausbeute betrug in einem Falle 95% der von der Theorie erforderten, auf das verwendete Senföl berechneten Menge.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.  
Analyse:

- I. 0.2197 g gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und Bleichromat 0.4186 g Kohlensäure und 0.0723 g Wasser, entsprechend 0.11415 g C und 0.00808 g H.

---

<sup>1</sup> Annal. Chem. Pharm., 262, 84.

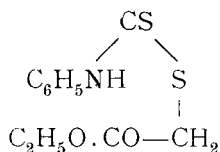
- II. 0·1997 *g* gaben 12·2 *cm*<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 23° C. und 735·7 *mm* Druck, entsprechend 0·01362 *g* N.  
 III. 0·2151 *g* gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·4775 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·06558 *g* S.  
 IV. 0·2192 *g* gaben 0·417 *g* Kohlensäure und 0·071 *g* Wasser, entsprechend 0·01372 *g* C und 0·00794 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> ONS <sub>2</sub>		I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub> . . . . .	107·19 <sup>1</sup>	51·62	51·95	—	—	51·88
H <sub>7</sub> . . . . .	7·00	3·37	3·67	—	—	3·62
N . . . . .	13·93	6·71	—	6·82	—	—
S <sub>2</sub> . . . . .	63·66	30·65	—	—	30·49	—
O . . . . .	15·88	7·65	—	—	—	—
Mol.-Gew. . . . .	207·66					

Die Phenylrhodaninsäure ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich leicht in heißem Aceton, Chloroform, Eisessig, sehr wenig in Äther, fast gar nicht in Ligroin.

Kurz vor Veröffentlichung der vorliegenden Beobachtungen ist uns bekannt geworden, daß die Phenylrhodaninsäure bereits vor einem halben Jahre von J. v. Braun<sup>2</sup> nach einer anderen Methode dargestellt worden ist. v. Braun erhielt durch Einwirkung von phenyldithiocarbaminsäurem Ammonium auf Bromessigsäureester ein Dithiourethanderivat



das beim Erhitzen auf 100 bis 110° unter Abspaltung von Alkohol in das Anhydrid, eben die Phenylrhodaninsäure, übergeht.

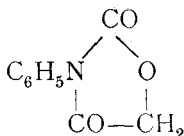
<sup>1</sup> Bei den in der vorliegenden Abhandlung gebrauchten Atomzahlen sind die von der Deutschen chemischen Gesellschaft publizierten Zahlen H=1 gewählt worden.

<sup>2</sup> Berichte der Deutschen chem. Ges., 35, 3387.

Wenn auch v. Braun von seinem Körper nur sagt, daß er in Alkohol schwer löslich ist und neutrale Reaktion besitzt, so zweifeln wir nicht daran, daß ihm die Phenylrhodaninsäure vorgelegen ist; die geringe Differenz im Schmelzpunkte (v. Braun gibt 188° an, unser Körper schmilzt bei 192 bis 193°) ist wohl belanglos.

Unabhängig von v. Braun haben auch wir uns bemüht, die Phenylrhodaninsäure aus Diphenylthiohydantoin und Schwefelkohlenstoff gemäß der Synthese der Rhodaninsäure aus Thiohydantoin und Schwefelkohlenstoff nach Miolati zu erhalten. Es wurden wohl einmal nach Wegdunsten des Schwefelkohlenstoffs durch Übertreiben mit Wasserdampf einige Tropfen einer nach Phenylsenföl riechenden Flüssigkeit erhalten, welche mit Ammoniak einen krystallisierenden, mit Bleisubacetat sich schwärzenden Körper (Phenylthioharnstoff?) ergab, doch gelang es uns ebensowenig wie v. Braun, aus dem Rückstande die Phenylrhodaninsäure zu isolieren.

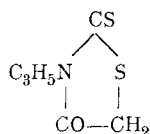
Wird Phenylrhodaninsäure einer mäßigen Einwirkung von Alkali (am besten Barythydrat) unterworfen, so erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, durch großes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Körper, der aus Ligroin in bei 150° schmelzenden farblosen Nadeln krystallisiert und dessen nähere Untersuchung noch aussteht; bei der Barytspaltung ist auch immer im Rückstande Thioglykolsäure durch die bekannte Eisenreaktion nachzuweisen. Unsere Vermutung, daß der in Frage stehende Körper etwa das von Nic. Rizzo<sup>1</sup> aus der Jäger'schen sogenannten Phenylthiohydantoinensäure erhaltene Thioglykolsäureanilid sei, wozu vorläufige Analysen eine nahezu stimmende Formel ergaben, bestätigte sich nicht. Die Bildung der letzteren Verbindung aus Phenylrhodaninsäure wäre sehr naheliegend gewesen, um so mehr, als die ihr entsprechende Sauerstoffverbindung



<sup>1</sup> Gazzetta chimica italiana, 1898, I, 356 u. Chemisches Zentralblatt, 1898, II, 296.

welche von Lambling<sup>1</sup> aus Phenylisocyanat und Glykolsäure-ester dargestellt wurde, leicht in Kohlensäure und Glykolsäureanilid zerfällt.

### $\nu$ -Allylrhodaninsäure.



Um den Nachweis zu führen, daß die Reaktion zwischen Senfölen und Sulphydrylfettsäuren einer allgemeinen Anwendung fähig sei, wurde der Versuch auch mit Allylsenföl und Thioglykolsäure durchgeführt. Beide Körper scheinen sich noch leichter zu vereinigen; kocht man das Senföl mit überschüssiger Thioglykolsäure in wässriger Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol am Rückflußkühler, so bemerkt man, daß das ungelöste Öl sein Volumen vermehrt. Nach halb- bis einstündigem Kochen wird das unveränderte Senföl im Wasserdampfstrom übergetrieben und das restierende Öl nach mehrmaligem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen, der Äther abdestilliert und der Rückstand in den Vakuumexsikkator gestellt. Die Verbindung bildet darnach ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl, das einen unangenehmen, an Allylverbindungen erinnernden Geruch wahrscheinlich infolge der Beimengung geringer Verunreinigungen besitzt. Das Öl erstarrte selbst bei wochenlangem Stehen nicht, ebensowenig konnte eine Reinigung durch Destillation im luftverdünnten Raume vorgenommen werden; es wurde deshalb auch von einer Analyse abgesehen. Daß aber die erwartete Allylrhodaninsäure in der Tat vorlag, ergibt sich aus der Zusammensetzung der unten mitgeteilten Aldehydkondensationsprodukte.

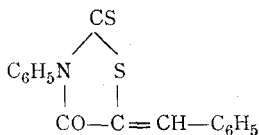
Die Allylrhodaninsäure ist in Wasser unlöslich, löst sich aber mehr oder weniger leicht in den organischen Lösungsmitteln, besonders auch in Eisessig.

<sup>2</sup> Bull. Soc. Chim. Paris, (3), 19, 771 und 779; Chemisches Zentralblatt, 1898, II, 431, 480 und 1902, II, 34 und 342.

Wie die einfache Rhodaninsäure verbinden sich auch die vorstehend beschriebenen Substitutionsprodukte mit allen darauf hin geprüften, aromatischen Aldehyden unter Abspaltung eines Moleküles Wassers zu meist lebhaft gelb gefärbten Produkten. Diese Kondensation wird entweder durch Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Lösung der äquivalenten Mengen beider Körper bewirkt, oder wie wir gefunden haben, noch leichter und in besserer Ausbeute durch kurzes Erhitzen der molekularen Mengen der Rhodaninsäure und des Aldehyds mit etwa dem gleichen Gewichte wasserfreiem Natriumacetates und einer zur Lösung in der Wärme genügenden Menge von Eisessig am Rückflußkühler. Oft schon nach kurzem Kochen ( $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde) erstarrt die orangegelb oder bräunlichrot gefärbte Flüssigkeit bereits in der Wärme oder auch erst beim Erkalten zu einem festen Kuchen feiner, zu kugeligen Aggregaten angeordneter, lebhaft gelb gefärbter Nadeln. Man saugt eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol ab und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Alkohol um. Aus den abgesaugten Mutterlaugen können durch Einengen, Füllen mit Wasser und Umkrystallisieren noch weitere Mengen von Substanz gewonnen werden, doch ist es meist schwierig, dieselbe von gleichzeitig sich abscheidenden schmierigen Nebenprodukten ganz zu befreien.

Die Ausbeuten sind meist sehr gute und betragen durchschnittlich 70 bis 80% der von der Theorie geforderten Menge; in einzelnen Fällen wurden sogar bis 94% erhalten.

#### $\beta$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodaninsäure.



Nachdem die Kondensation mittels Natronlauge sich hier nicht bewährte, wurde dieselbe in eisessigsaurer Lösung vorgenommen und das Produkt durch Eingießen in Wasser und Umkrystallisieren der abgeschiedenen Krystallmasse gereinigt. Man erhielt in einer Ausbeute von 93.6% hochgelbe, lange,

äußerst dünne Nadeln, die in kaltem und warmem Wasser unlöslich waren, dagegen in heißem Alkohol, in Äther und Aceton sich ziemlich leicht lösten; der Schmelzpunkt lag bei 186°.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz verwendet; der Schwefel wurde wie bei allen noch später zu beschreibenden Kondensationsprodukten nur qualitativ nachgewiesen. Die Verbrennung geschah stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat, außerdem wurde die Substanz im Porzellanschiffchen mit chromsaurem Blei überschichtet.

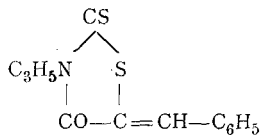
Analyse:

- I. 0·2139 *g* gaben 0·5056 *g* Kohlensäure und 0·0758 *g* Wasser, entsprechend 0·13787 *g* C und 0·00847 *g* H.  
 II. 0·3035 *g* gaben 13·4 *cm*<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 717·9 *mm* Druck, entsprechend 0·0147 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C.....	64·59	64·46	—
H.....	3·73	3·96	—
N.....	4·72	—	4·84

**β-Benzyliden-γ-Allylrhodaninsäure.**



Die Lösung von Allylrhodaninsäure und Benzaldehyd in Alkohol erstarrte sofort auf Zusatz der einem Molekül entsprechenden Menge von Natronhydrat, das in wenig Wasser gelöst wurde; durch Krystallisation der Krystallmasse aus siedendem 96prozentigen Alkohol wurden hochgelbe dünne Blättchen oder flache Nadeln erhalten, die getrocknet einen schimmernden Krystallfilz bildeten. Die Substanz ist in Aceton, Äther, heißem Eisessig und ebensolchem Alkohol leicht löslich, unlöslich in Wasser und wenig löslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.



Da die Muttersubstanz, die Allylrhodaninsäure, nicht analysiert werden konnte, so wurde hier eine vollständige Analyse ausgeführt.

Analyse:

- I. 0·2093 g Substanz gaben 0·4589 g Kohlensäure und 0·0842 g Wasser, entsprechend 0·12514 g C und 0·0094 g H.  
 II. 0·3293 g Substanz lieferten 15·8  $cm^3$  trockenen Stickstoff bei 21° C. und 737 mm Druck, entsprechend 0·01776 g N.  
 III. 0·1551 g Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat 0·2766 g Baryumsulfat, entsprechend 0·0379 g Schwefel.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{13}H_{11}ONS_2$		I.	II.	III.
$C_{13}$ .....	154·83	59·71	59·79	—	—
$H_{11}$ .....	11·00	4·25	4·49	—	—
N .....	13·93	5·37	—	5·39	—
$S_2$ .....	63·66	24·55	—	—	24·44
O .....	15·88	6·12	—	—	—
Molekulargewicht	259·30				

Um mindestens in einem Falle den Nachweis zu erbringen, daß die Kondensation in der durch die Formel zum Ausdruck gebrachten Weise vor sich gegangen sei, wurde die Einwirkung von Barythydrat auf die Verbindung studiert. Wird die feingeriebene Substanz mit überschüssigem Barytwasser zum Kochen erhitzt, so machte sich alsbald das Auftreten alkalisch reagierender Dämpfe bemerkbar, weshalb dieselben in verdünnte Salzsäure geleitet wurden. Sobald die gelbe Farbe der Verbindung verschwunden war, wurde von dem weißen Niederschlage, der wesentlich aus kohlen-saurem Baryum bestand, abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung schied sich ein kristallinischer Niederschlag ab, der leicht durch die Eisenreaktion sowie den Schmelzpunkt von 119° C. als die von Bondzýnski dargestellte Sulphydrylzimtsäure erkannt werden konnte.

Die Salzsäure endlich, durch welche die flüchtigen basischen Produkte geleitet worden waren, wurde zur Trockne

verdampft, der Rückstand mit Platinchlorid gefällt und das in gelben Schuppen ausfallende Platinsalz umkrystallisiert.

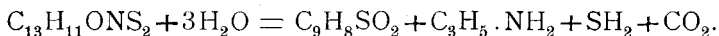
Analyse:

0·2558 g getrocknete Substanz hinterließen nach dem Glühen 0·0952 g Platin.

In 100 Teilen:

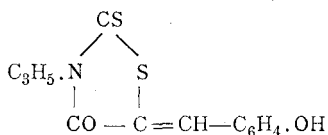
	Berechnet für $(C_3H_5NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt. . . . .	37·19	37·22

Die flüchtige Base war also Allylamin, so daß sich die Zersetzung der Benzylidenallylrhodaninsäure durch folgende Gleichung wiedergeben läßt:



Möglicherweise tritt zunächst Spaltung in Sulfhydrylzimmtsäure und Allylsenföf ein, welch letzteres unter dem Einflusse des Alkali weiter in Allylamin, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd zerfällt.

#### *o*-Oxybenzyliden- $\gamma$ -Allylrhodaninsäure.



Die Kondensation wurde durch Zugabe von Natronlauge zu der alkoholischen Lösung von Allylrhodaninsäure und Salicylaldehyd bewirkt; die Flüssigkeit färbt sich dabei blutrot, erwärmt sich merklich und erstarrte beim Erkalten zu einem festen Kuchen des Kondensationsproduktes; zur vollständigen Abscheidung wurde das Ätznatron mit etwas Essigsäure abgestumpft, wodurch die Rotfärbung verschwand. Das in üblicher Weise gereinigte Produkt bildet wollige feine Nadeln von der Farbe des Schwefelcadmiums und dem Schmelzpunkte von 179° C. (unkorrigiert). Die Substanz ist in Wasser unlöslich, löst sich in Alkalien mit roter Farbe, aus welcher Lösung der Körper durch Säure wieder unverändert gefällt wird; diese Löslichkeit in Alkalien ist auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Benzolreste zurückzuführen. Äther, Aceton lösen

die Substanz bereits in der Kälte, Alkohol leicht erst in der Wärme.

Analyse:

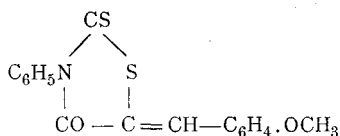
- I. 0·242 g Substanz gaben 0·4995 g Kohlensäure und 0·0899 g Wasser, entsprechend 0·13621 g C und 0·01005 g H.  
 II. 0·3331 g Substanz lieferten 15·4 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 730·2 mm Druck, entsprechend 0·01719 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I.	II.
C . . . . .	56·26	56·28	—
H . . . . .	4·00	4·15	—
N . . . . .	5·06	—	5·16

Eigentümlicherweise sind wir bei der Kondensation von Phenylrhodaninsäure mit Salicylaldehyd auf Schwierigkeiten gestoßen; doch sollen die Versuche mit neuem Materiale wieder aufgenommen werden.

### β-*p*-Methoxybenzyliden-γ-Phenylrhodaninsäure.



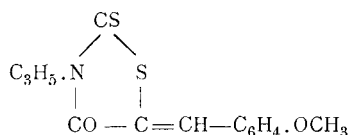
Das durch Kondensation der Phenylrhodaninsäure und des Anisaldehyds mittels Eisessig erhaltene Produkt krystallisierte aus heißem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in feinen wolligen Nadeln von der Farbe des neutralen Kaliumchromates und zeigte sonst die Löslichkeitsverhältnisse der anderen Kondensationsprodukte; am leichtesten ist es in Aceton und heißem Eisessig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 221°.

Analyse:

- I. 0·137 g vielleicht nicht ganz reiner Substanz gaben 0·3165 g Kohlensäure und 0·0518 g Wasser, entsprechend 0·0863 g C und 0·00579 g H.  
 II. 0·2339 g Substanz gaben 0·535 g Kohlensäure und 0·0862 g Wasser, entsprechend 0·14589 g C und 0·00964 g H.  
 III. 0·2823 g Substanz gaben 12·4 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 20° C. und 708·8 mm Druck, entsprechend 0·01239 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NS_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C. ....	62·33	62·99	62·37	—
H. ....	4·00	4·22	4·12	—
N. ....	4·29	—	—	4·39

 **$\beta$ -*p*-Methoxybenzyliden- $\nu$ -Allylrhodaninsäure.**

Die Kondensation des Anisaldehydes mit der Allylrhodaninsäure wurde durch Natron bewirkt, das Einwirkungsprodukt durch Essigsäure gefällt, in Aceton gelöst und die konzentrierte Lösung durch Wasser gefällt. Bei einer zweiten Darstellung wurde das Essigsäureverfahren mit Erfolg angewendet, indem dabei das Einwirkungsprodukt schon nach kurzem Kochen als Krystallmasse ausfiel. Es wurden wieder zarte, wollige, flache Nadeln von cadmiumgelber Farbe erhalten, welche in Wasser und Laugen unlöslich, in Aceton, Alkohol und Äther schon in der Kälte leicht löslich waren und einen Schmelzpunkt von  $114^\circ \text{C}$ . aufwiesen.

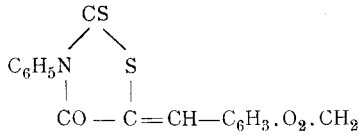
Zur Analyse wurde die Substanz bei  $90^\circ$  getrocknet.

Analyse:

- I.  $0\cdot203 \text{ g}$  gaben  $0\cdot428 \text{ g}$  Kohlensäure und  $0\cdot0842 \text{ g}$  Wasser, entsprechend  $0\cdot11672 \text{ g}$  C und  $0\cdot00941 \text{ g}$  H.  
 II.  $0\cdot2813 \text{ g}$  Substanz lieferten  $12\cdot8 \text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $21^\circ \text{C}$ . und  $709\cdot1 \text{ mm}$  Druck, entsprechend  $0\cdot01387 \text{ g}$  N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2NS_2$	Gefunden	
		I.	II.
C. ....	57·68	57·49	—
H. ....	4·50	4·63	—
N. ....	4·82	—	4·93

**$\beta$ -Methylenedioxybenzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodaninsäure.**

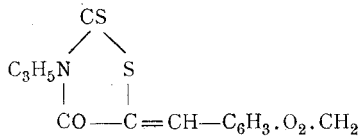
Die Kondensation zwischen der Phenylrhodaninsäure und dem Methylenprotocatechualdehyd (Piperonal) wurde wieder in alkoholischer Lösung durch Ätznatron bewirkt. Das gereinigte Produkt bildete zarte chromgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $193^\circ \text{C}$ ., leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Eisessig, etwas schwerer in siedendem Alkohol.

Analyse:

- I.  $0 \cdot 1597 \text{ g}$  gaben  $0 \cdot 349 \text{ g}$  Kohlensäure und  $0 \cdot 0492 \text{ g}$  Wasser, entsprechend  $0 \cdot 09517 \text{ g}$  C und  $0 \cdot 0055 \text{ g}$  H.  
 II.  $0 \cdot 2964 \text{ g}$  Substanz gaben  $11 \cdot 4 \text{ cm}^3$  trockenen Stickstoff bei  $17^\circ \text{C}$ . und  $719 \text{ mm}$  Druck, entsprechend  $0 \cdot 0127 \text{ g}$  N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}_2$	I.	II.
C . . . . .	59·78	59·59	—
H . . . . .	3·25	3·44	—
N . . . . .	4·11	—	4·28

 **$\beta$ -Methylenedioxybenzyliden- $\gamma$ -Allylrhodaninsäure.**

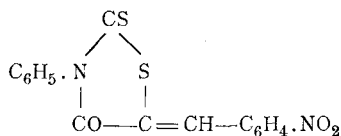
Dieser Körper wurde in gleicher Weise wie der vorige dargestellt; die Ausbeute war hier auffallend gering ( $35\%$ ), möglicherweise liefert das Verfahren mit Eisessig eine bessere Ausbeute. Die reine, aus siedendem Alkohol gewonnene Substanz bildete kurze flache Nadeln von der Farbe des Kaliumbichromates und dem Schmelzpunkte  $151^\circ \text{C}$ . In den Löslichkeitsverhältnissen stimmt der Körper mit dem vorstehend beschriebenen überein.

## Analyse:

- I. 0·2508 g Substanz gaben 0·5047 g Kohlensäure und 0·0839 g Wasser, entsprechend 0·13763 g C und 0·00938 g H.  
 II. 0·2842 g Substanz lieferten 12·2 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 20° C. und 724 mm Druck, entsprechend 0·013545 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{11}H_{11}O_3NS_2$	I.	II.
C . . . . .	55·04	54·88	—
H . . . . .	3·63	3·74	—
N . . . . .	4·60	—	4·76

 $\beta$ -o-Nitrobenzyliden- $\nu$ -Phenylrhodaninsäure.

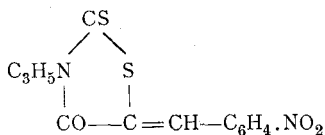
Beim kurzen Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Phenylrhodaninsäure in Eisessiglösung beginnen sich aus der tief orangeroten Flüssigkeit körnige Krystalle abzuscheiden, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol dicke Platten bilden, welche zu Drusen vereinigt sind; die Farbe ist genau die des Kaliumbichromates. Die Ausbeute betrug 64% der Theorie. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig auch in der Wärme mäßig löslich, leichter löst er sich in Äther und Aceton; der Schmelzpunkt liegt bei 238° C.

## Analyse:

- I. 0·2171 g Substanz gaben 0·4454 g Kohlensäure und 0·0596 g Wasser, entsprechend 0·12146 g C und 0·00666 g H.  
 II. 0·2234 g Substanz lieferten 17 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 20° C. und 714·8 mm Druck, entsprechend 0·018635 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{16}H_{10}O_3N_2S_2$	I.	II.
C . . . . .	56·09	55·95	—
H . . . . .	2·94	3·07	—
N . . . . .	8·20	—	8·34

**$\beta$ -*o*-Nitrobenzyliden- $\gamma$ -Allylrhodaninsäure.**

Die Substanz wurde durch Wasserfällung aus der Eisessiglösung abgetrennt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; sie bildete dann einen aus feinen Nadeln bestehenden, lichtgelben Krystallfilz, der in Äther und Aceton schon leicht in der Kälte löslich ist, während er von kaltem Alkohol wenig aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 73° C.

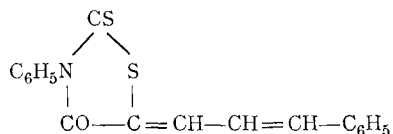
Analyse:

- I. 0·2154 g Substanz gaben 0·402 g Kohlensäure und 0·066 g Wasser, entsprechend 0·1096 g C und 0·00738 g H.  
 II. 0·2239 g Substanz lieferten 19 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 712·9 mm Druck, entsprechend 0·0207 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$	I.	II.
C . . . . .	50·93	50·89	—
H . . . . .	3·29	3·42	—
N . . . . .	9·16	—	9·24

Die Kondensationsprodukte mit *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd bilden ebenfalls gelb gefärbte Körper, deren nähere Untersuchung und Analyse noch aussteht.

 **$\beta$ -Cinnamyliden- $\gamma$ -Phenylrhodaninsäure.**

Die Kondensation wurde hier in alkalischer Lösung bewirkt und das Einwirkungsprodukt des Zimtaldehyds und der Phenylrhodaninsäure durch Essigsäure abgetrennt und aus Alkohol, in welchem es ziemlich löslich ist, umkrystallisiert.

Es wurde eine lockere, wollige, aus feinsten Nadelchen bestehende Krystallmasse von der Farbe des Kaliumbichromates erhalten, die einen Schmelzpunkt von 217° C. aufwies. Der Körper ist in Aceton sehr leicht löslich, etwas weniger in Äther und heißem Alkohol.

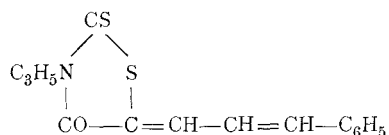
Analyse:

- I. 0·1965 g Substanz gaben 0·4797 g Kohlensäure und 0·0747 g Wasser, entsprechend 0·1308 g C und 0·00835 g H.  
 II. 0·2763 g Substanz gaben 11·4 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 23° C. und 722·6 mm Druck, entsprechend 0·0125 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{18}H_{13}ONS_2$	I.	II.
C . . . . .	66·82	66·58	—
H . . . . .	4·05	4·24	—
N . . . . .	4·34	—	4·52

### $\beta$ -Cinnamylen- $\gamma$ -Allylrhodaninsäure.



Auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung des Zimtaldehydes und der Allylrhodaninsäure erstarrte die Flüssigkeit sofort zu einem Krystallbrei des neuen Kondensationsproduktes, dessen vollständige Abscheidung durch Zusatz von Essigsäure bewirkt werden konnte.

Es bildete große goldgelbe Schuppen oder auch ein fein krystallinisches Pulver von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorher beschriebene Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 166° C. (unkorrigiert).

Analyse:

- I. 0·2174 g Substanz gaben 0·4984 g Kohlensäure und 0·0921 g Wasser, entsprechend 0·1359 g C und 0·01023 g H.  
 II. 0·2714 g Substanz lieferten 12 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 729·2 mm Druck, entsprechend 0·01337 g N.

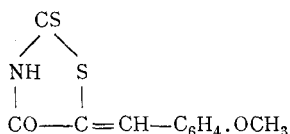


In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{13}ONS_2$	Gefunden	
		I.	II.
C . . . . .	62·66	62·51	—
H . . . . .	4·56	4·73	—
N . . . . .	4·88	—	4·93

Außer den vorstehend beschriebenen Verbindungen wurden noch einige Kondensationsprodukte von Rhodaninsäure und Diphenylthiohydantoin mit Aldehyden dargestellt und zwar nach dem erstangeführten Verfahren der Kondensation mittels Ätznatron.

$\beta$ -*p*-Methoxybenzylidenrhodaninsäure.



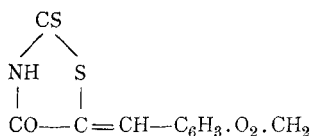
Dieses aus gewöhnlicher Rhodaninsäure und Anisaldehyd erhaltliche Produkt bildet wollige goldgelbe Nadeln, löst sich in Aceton, Äther und Alkohol gut erst in der Wärme und zeigt keinen glatten Schmelzpunkt, indem es sich zwischen 130 und 142° unter Zersetzung verflüssigt.

Analyse:

- I. 0·2495 *g* Substanz gaben 0·4806 *g* Kohlensäure und 0·0841 *g* Wasser, entsprechend 0·1311 *g* C und 0·0094 *g* H.  
 II. 0·2456 *g* Substanz lieferten 12·8 *cm*<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 724·7 *mm* Druck, entsprechend 0·01418 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_9O_2NS_2$	Gefunden	
		I.	II.
C . . . . .	52·54	52·53	—
H . . . . .	3·61	3·76	—
N . . . . .	5·59	—	5·77

**$\beta$ -Methyldioxybenzylidenrhodaninsäure.**

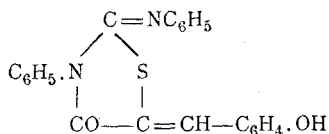
Dieser aus Piperonal und Rhodaninsäure erhaltliche Körper bildet feine, mikroskopische, dunkelgelbe Nadeln, die sich bei 245° zu bräunen beginnen, ohne einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Der Körper ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, in Äther, Aceton und Alkohol wenig in der Kälte, leichter bei Siedetemperatur löslich.

Analyse:

- I. 0·1735 g Substanz gaben 0·316 g Kohlensäure und 0·0448 g Wasser, entsprechend 0·08617 g C und 0·005 g H.  
 II. 0·2464 g Substanz lieferten 12·2 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 715 mm Druck, entsprechend 0·01333 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}_2$	I.	II.
C . . . . .	49·77	49·66	—
H . . . . .	2·66	2·88	—
N . . . . .	5·29	—	5·41

 **$\beta$ -o-Oxybenzyliden-*n*, $\nu$ -Diphenylthiohydantoin.**

Das Produkt bildet feine hellgelbe Nadeln; einmal wurden bei sehr langsamem Abkühlen der heißen alkoholischen Lösung zentimeterlange, zu lockeren Büscheln vereinigte Nadeln erhalten, die eine schwache blaue Oberflächenfarbe aufwiesen. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln besonders in der Wärme löslich, sehr wenig in Petroläther. Der undeutliche Schmelzpunkt liegt bei 230 bis 235°.

Erwärmt man die Substanz mit Lauge, so färbt sie sich erst ziegelrot, ohne sich zu lösen; bei längerem Kochen tritt Lösung ein, die Flüssigkeit wird farblos unter Abscheidung eines farblosen Niederschlages (Diphenylharnstoff?); das Filtrat gibt, mit Säure angesäuert, auf Zusatz von Eisenchloridlösung und Ammoniak eine bald verschwindende, smaragdgrüne Färbung, also dieselbe Reaktion, die der eine von uns von der Sulphydrylzimtsäure beschrieben hat.

Analyse:

- I. 0·2024 g Substanz gaben 0·5257 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser, entsprechend 0·14335 g C und 0·00935 g H.  
 II. 0·2177 g Substanz lieferten 15 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 21° C. und 727·6 mm Druck, entsprechend 0·01668 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2N_2S$	Gefunden	
		I.	II.
C . . . . .	70·92	70·83	—
H . . . . .	4·33	4·62	—
N . . . . .	7·54	—	7·66

### β-Methylenedioxybenzyliden-*n, v*-Diphenylthiohydantoin.

Dieses ebenfalls in alkalischer Lösung aus Diphenylthiohydantoin und Piperonal dargestellte Kondensationsprodukt bildet lichtschwefelgelbe mikroskopische Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Äther, Aceton und Alkohol in der Wärme löslich sind und glatt bei 160° schmelzen.

Analyse:

- I. 0·1684 g Substanz gaben 0·4253 g Kohlensäure und 0·0642 g Wasser, entsprechend 0·11597 g C und 0·00718 g H.  
 II. 0·200 g Substanz lieferten 13 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 20° C. und 721·1 mm Druck, entsprechend 0·014375 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{23}H_{16}O_3N_2S$	Gefunden	
		I.	II.
C . . . . .	68·96	68·87	—
H . . . . .	4·03	4·25	—
N . . . . .	7·01	—	7·18

Es wurden auch verschiedene Versuche ausgeführt, um Verbindungen der Rhodaninsäuren mit Aldehyden der Fettkörperreihe (Formaldehyd, Chloral etc.) oder mit Ketonen (Aceton, Methylphenylketon) herzustellen, doch konnten faßbare Produkte nicht erhalten werden.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der Allylrhodaninsäure gegenüber Chloralhydrat. Löst man einen Tropfen derselben in Alkohol, gibt dann ein Körnchen Chloralhydrat zu und versetzt endlich mit 1 bis 2 Tropfen Natronlauge, so entsteht anfangs eine wein- oder fuchsinrote Flüssigkeit, die immer mehr violett wird und schließlich einer konzentrierteren Kaliumpermanganatlösung gleicht, die die Färbung stundenlang beibehält. Auch mit Phenylrhodaninsäure tritt eine ähnliche Farbenreaktion ein, doch ist die Farbe nicht so lebhaft. Über die Natur der färbenden Substanz konnte vorläufig nichts ermittelt werden. Versuche, die substituierten Rhodaninsäuren mit den Aldosen der Zuckerarten zu verbinden, verliefen ebenfalls resultatlos. Dagegen soll die Reaktion noch auf andere Senföle und Thiosäuren ausgedehnt werden.

---