

# Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte

(III. Mitteilung)

von

**Rudolf Andreasch** und Dr. **Arthur Zipser**.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juli 1905.)

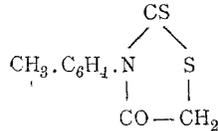
Wie schon in den früheren Mitteilungen<sup>1</sup> auseinandergesetzt wurde, sind diejenigen Aldehydkondensationsprodukte der substituierten Rhodaninsäuren, welche durch den Besitz einer auxochromen Hydroxylgruppe ausgezeichnet sind, kräftige, gelbe Farbstoffe, welche leider zu geringe Lichtechtheit besitzen, um praktische Verwendung finden zu können. Da durch die Vergrößerung des Moleküles eine Änderung der Eigenschaften der Farbstoffe im günstigen Sinne erwartet werden konnte, so wurden die höheren Homologen der Phenylrhodaninsäure, und zwar die *o*- und *p*-Tolyl- sowie die *m*-Xylylrhodaninsäure und von diesen wieder verschiedene Aldehydkondensationsprodukte dargestellt, welche zum Teil in der folgenden Mitteilung von Herrn Stuchetz beschrieben werden. Die Darstellung der substituierten Rhodaninsäuren erfolgt meist nach der bequemen Methode von Miolati-v. Braun,<sup>2</sup> zum Vergleich wurden dieselben aber

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 24, 499, und 25, 159.

<sup>2</sup> Es ist in unserer letzten Mitteilung unerwähnt geblieben, daß bereits A. Miolati (Anal. Chem. Pharm. 262, 82) im Laboratorium von Hantzsch eine Synthese der Rhodaninsäure aus dithiocarbaminsaurem Ammon und Chloressigester durchgeführt hat, das betreffende Zwischenprodukt  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , welches dem von v. Braun dargestellten Ester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 35, 3386) entspricht, ist von M. Delépine (Bull. Soc. Chim. Paris [3], 29, 48) erhalten worden.

auch nach unserer Synthese aus dem betreffenden Senföle und Thioglykolsäure gewonnen.

*o*-Tolylrhodaninsäure.



Das zur Darstellung verwendete *o*-tolyldithiocarbaminsäure Ammon wird in ziemlich guter Ausbeute aus den molekularen Mengen von *o*-Toluidin, Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wässerigen Ammoniak in festen, farblosen, dicken Prismen oder daraus bestehenden Krusten erhalten. Dasselbe wurde in der Wärme mit Chloressigester umgesetzt.

Zur Darstellung nach der zweiten Synthese wurde *o*-Tolylenföle längere Zeit mit einer wässerigen Lösung von Thioglykolsäure unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht, das überschüssige Senföle durch Wasserdampf abgetrieben und die ausfallende Rhodaninsäure aus Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz wurde in Gestalt weißer oder lichtgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 101° erhalten; auch hier wurde, wie schon bei der Phenylrhodaninsäure, die Beobachtung gemacht, daß dem aus dem Senföle dargestellten Produkt eine lichtgelbe Farbe zukommt, während die Miolati-v. Braunsche Synthese ein farbloses Produkt liefert. Die gleiche Beobachtung hat auch Miolati gemacht. Seine, aus dithiocarbaminsäurem Ammon und Chloressigester dargestellte Rhodaninsäure war vollkommen weiß, während die gewöhnliche Rhodaninsäure stets etwas gefärbt erhalten wird.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig und Äther ziemlich leicht löslich, am leichtesten wird er von Aceton aufgenommen.

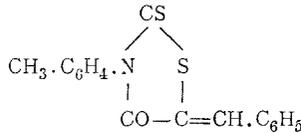
Analyse:

- I. 0·222 *g* Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und Bleichromat 0·436 *g* Kohlensäure und 0·0854 *g* Wasser, entsprechend 0·11889 *g* Kohlenstoff und 0·00955 *g* Wasserstoff.
- II. 0·331 *g* gaben 18 *cm*<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 16° C. und 725·7 *mm* Druck, entsprechend 0·02031 *g* N.

III. 0·1749 g gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·367 g Bariumsulfat, entsprechend 0·0504 g S.

In 100 Teilen:	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{10}H_9ONS_2$		I	II	III
C <sub>10</sub> ······	119·10	53·75	53·56	—	—
H <sub>9</sub> ······	9·00	4·06	4·30	—	—
N ······	13·93	6·29	—	6·14	—
S <sub>2</sub> ······	63·66	28·73	—	—	28·81
O ······	15·88	7·17	—	—	—
Molekulargewicht. . . . .			221·57		

**β-Benzyliden-γ-o-Tolyrhodaninsäure.**



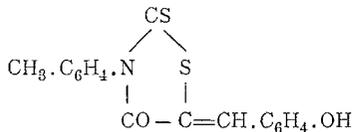
Dieser durch Erhitzen von o-Tolyrhodaninsäure mit Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhaltene Körper bildet nach dem Fällen durch Wasser und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 171°, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und besonders Aceton in der Wärme leicht löslich.

Analyse:

0·2096 g gaben 0·503 g Kohlensäure und 0·0827 g Wasser, entsprechend 0·13716 g C und 0·00925 g H.

In 100 Teilen:	Berechnet für		Gefunden
	$C_{17}H_{13}ONS_2$		
C ······	65·54	65·44	
H ······	4·21	4·41	

**β-o-Oxybenzyliden-γ-o-Tolyrhodaninsäure.**



Der in gleicher Weise wie die vorige Verbindung aus Salicylaldehyd erhaltene Körper bildet lichtgelbe Nadeln, welche meist

zu Kugeln oder Warzen vereinigt sind. Die Substanz beginnt bei 150° zu sintern, ist aber erst bei 158° vollkommen geschmolzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei dem Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd. In Ammoniak ist der Körper mit intensiver roter Farbe löslich und wird durch Zusatz von Säure unter Umschlag der Farbe in Gelb anscheinend unverändert wiedergefällt. Beim Übergießen mit Lauge färben sich die Kristalle infolge der Bildung des Natronsalzes rot, lösen sich aber nur langsam und anscheinend unter Zersetzung auf; beim Ansäuern macht sich der Geruch nach Phenylsenfölbemerkbar. Der Körper ist auch in geschmolzenem Wachs und in geschmolzener Stearinsäure ziemlich leicht löslich, dieselben intensiv gelb färbend.

Versuche, diese Rhodaninsäure zum Färben von Wolle zu verwenden, schlugen wegen ihrer Unlöslichkeit fehl.

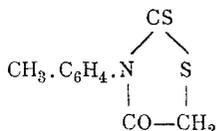
Analyse:

0·2012 g gaben 0·459 g Kohlensäure und 0·0748 g Wasser, entsprechend 0·12517 g C und 0·00836 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2NS_2$	Gefunden
C . . . . .	62·33	62·21
H . . . . .	4·00	4·15

### *ν*-*p*-Tolylrhodaninsäure.



Wurde aus *p*-tolyldithiocarbaminsäurem Ammon<sup>1</sup> und Chloressigsäureäthylester in Gestalt lichtgelber, feiner Nadeln vom Schmelzpunkt 160° erhalten; sie zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die *o*-Verbindung.

<sup>1</sup> Losanisch, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 24, 3026.

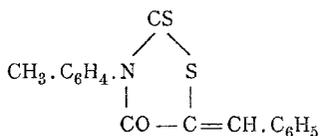
Analyse:

- I. 0·219 g gaben 0·4306 g Kohlensäure und 0·082 g Wasser, entsprechend 0·1174 g C und 0·00917 g H.
- II. 0·308 g gaben 17·7 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 17° C. und 732·4 mm Druck, entsprechend 0·02008 g N.
- III. 0·216 g gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·450 g Bariumsulfat, entsprechend 0·0618 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ONS <sub>2</sub>		I	II	III
C <sub>10</sub> .....	119·10	53·75	53·62	—	—
H <sub>9</sub> .....	9·00	4·06	4·19	—	—
N .....	13·93	6·29	—	6·52	—
S <sub>2</sub> .....	63·66	28·73	—	—	28·72
O .....	15·88	7·17	—	—	—
Molekulargewicht ..	221·57				

**β-Benzyliden-ν-p-Tolylrhodaninsäure.**



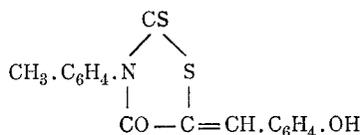
In schon beschriebener Weise durch Kondensation von *p*-Tolylrhodaninsäure und Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhalten, bildet sie einen chromgelben Kristallfilz, aus feinen Nadelchen bestehend; der Schmelzpunkt liegt bei 187·5°. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der entsprechenden *o*-Verbindung.

Analyse:

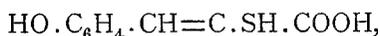
- 0·1798 g gaben 0·4313 g Kohlensäure und 0·069 g Wasser, entsprechend 0·11761 g C und 0·0077 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ONS <sub>2</sub>		
C .....	65·54	65·41	
H .....	4·21	4·28	

**$\beta$ -*o*-Oxybenzyliden- $\gamma$ -*p*-Tolylrhodaninsäure.**

Aus *p*-Tolylrhodaninsäure und Salicylaldehyd dargestellt, bildet die Substanz mikroskopische, chromgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198° und den Löslichkeitsverhältnissen wie die oben beschriebene Verbindung. In Ammoniak ist sie, wie die *o*-Verbindung, mit roter Farbe löslich. Beim Erwärmen mit Lauge wird sie rasch gespalten unter Entwicklung des Geruches nach Tolylsenfö; Zusatz von Säure bewirkt jetzt die Abscheidung feiner weißer Kristalle; wird die Flüssigkeit nun mit einem Tropfen verdünnten Eisenchlorids und etwas Ammoniak versetzt, so entsteht eine tief smaragdgrüne Färbung. Offenbar handelt es sich um eine  $\alpha$ -Sulphydryl-*o*-Cumarsäure



welche eine analoge Eisenreaktion geben wird, wie sie der eine von uns für die unter gleichen Umständen aus Benzylidenrhodaninsäure entstehende Sulphydrylzimtsäure beschrieben hat.<sup>1</sup>

Die Oxybenzylidentolylrhodaninsäure ist wie die anderen hydroxylhaltigen Aldehydkondensationsprodukte ein gelber Farbstoff, der sich wohl zum Färben von Fetten eignen würde, wegen seiner Unlöslichkeit im Wasser aber nicht zum Färben von Faserstoffen.

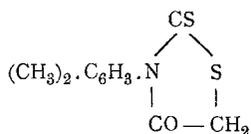
## Analyse:

0·2184 g gaben 0·4978 g Kohlensäure und 0·084 g Wasser, entsprechend 0·13746 g C und 0·00939 g H.

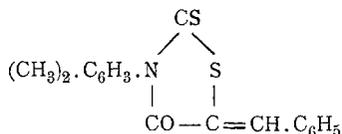
In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}_2$	Gefunden
C . . . . .	62·33	62·16
H . . . . .	4·00	4·30

<sup>1</sup> Andreasch, Monatshefte für Chemie 10, 81.

***v*-m-Xylylrhodaninsäure.**

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterialie notwendigen xylyldithiocarbaminsauren Ammoniaks wurden *m*-Xylidin, Schwefelkohlenstoff und wässriges, hochprozentisches Ammoniak in äquivalenten Mengen gemischt; das Gemenge erwärmt sich zwar als Beweis der eingetretenen Reaktion, scheidet aber beim Erkalten keine Kristalle ab. Es wurde deshalb direkt mit der berechneten Menge von Chloressigester versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde unter Rückfluß am Wasserbade erhitzt und das Einwirkungsprodukt durch Wasserzusatz gefällt. Es wurde so ein in Wasser unlösliches, in Alkohol und Äther leicht lösliches, bräunlichgelbes Öl erhalten, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Daß aber die gesuchte Xylylrhodaninsäure vorlag, erweisen die Analysen der mit Benzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd dargestellten Kondensationsprodukte.

***β*-Benzyliden-*v*-m-Xylylrhodaninsäure.**

Bildet chromgelbe Nadelchen, beginnt bei 160° zu sintern, ist aber erst bei 171° vollständig geschmolzen. In Wasser unlöslich, in organischen Solventien, besonders in Aceton, in der Wärme leicht löslich.

Analyse:

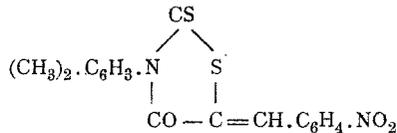
0·2141 g gaben 0·5204 g Kohlensäure und 0·0912 g Wasser, entsprechend 0·1419 g C und 0·0102 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{15}ONS_2$	Gefunden
C.....	66·40	66·32
H.....	4·65	4·76

Das Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd konnte nur als dicker, honigartiger Sirup erhalten werden, der keine Neigung zum Kristallisieren zeigte. Wegen seiner ungünstigen Eigenschaften und der jedenfalls mangelnden Reinheit wurde von einer Analyse abgesehen.

**$\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden- $\nu$ -*m*-Xylylrhodaninsäure.**



Das Rohprodukt bildet ebenfalls einen dicken Sirup, der aber beim Übergießen mit Alkohol allmählich erstarrte. Durch Aufstreichen auf Tonplatten und Umkristallisieren wurden hochgelbe Nadelchen von gleichen Eigenschaften wie die übrigen Kondensationsprodukte erhalten, nur war die Löslichkeit in organischen Solventien etwas geringer.

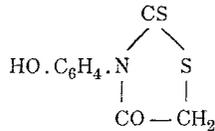
Analyse:

0·2048 g gaben 0·4375 g Kohlensäure und 0·0743 g Wasser, entsprechend 0·1193 g C und 0·0083 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_3N_2S_2$	Gefunden
C.....	58·33	58·25
H.....	3·81	4·05

Es war von Interesse, die Eigenschaften jener Rhodaninsäuren und ihrer Aldehydkondensationsprodukte kennen zu lernen, welche in dem in  $\nu$ -Stellung substituierten aromatischen Radikal eine Hydroxylgruppe enthalten und damit vermutlich Verwandtschaft zur Faser aufweisen würden. In dieser Absicht wurden die folgenden Verbindungen dargestellt.

***o*-Oxyphenylrhodaninsäure.**

Die Oxyphenylrhodaninsäure wurde nach dem Verfahren von Miolatti-v. Braun durch Einwirkung von Chloressigester auf *o*-oxyphenyldithiocarbaminsäurem Ammon in der Wärme dargestellt.

Letztere, bisher noch unbekannt Verbindung wird leicht durch Zusammenbringen von *o*-Amidophenol, Schwefelkohlenstoff und konzentriertem wässrigem Ammoniak ohne Zusatz von Weingeist erhalten. Der nach kurzem ausfallende Kristallbrei wurde ohne weitere Reinigung mit den äquivalenten Mengen von Chloressigester unter Zusatz von Weingeist am Rückflußkühler erwärmt, der Alkohol nach einiger Zeit abdestilliert, worauf sich aus dem teilweise kristallinen Rückstand auf Zusatz von Wasser ein Öl abschied, das, in Äther aufgenommen, nach Abdestillieren des letzteren und einigem Reiben kristallinisch erstarrte. Durch die übliche Reinigung auf Tonplatten und Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein farbloses oder häufig schwach gelblichgrün gefärbtes Kristallpulver erhalten, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, sondern bei 160° zu sintern begann und erst bei 185° vollkommen geschmolzen war.

Der neue Körper ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Aceton, besonders in der Wärme, ziemlich leicht löslich. In Alkalien löst er sich schon in der Kälte ohne Färbung auf, Säuren fällen daraus einen kristallinen Niederschlag, während die Lösung mit Eisenchlorid und Ammoniak starke Reaktion auf Thioglykolsäure gibt. Es wird also die Substanz schon in der Kälte mindestens teilweise in Thioglykolsäure und wahrscheinlich *o*-Oxyphenylsenfölgespalten.

Analyse:

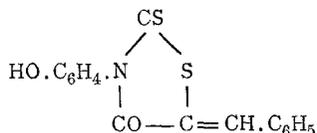
I. 0·2011 g gaben 0·3532 g Kohlensäure und 0·0593 g Wasser, entsprechend 0·0963 g C und 0·0066 g H.

II. 0·2348 g gaben 13·2 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 18° C. und 733·6 mm Druck, entsprechend 0·0149 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden	
		I	II
C . . . . .	47·95	47·89	—
H . . . . .	3·13	3·29	—
N . . . . .	6·23	—	6·36

### β-Benzyliden-ν-o-Oxyphenylrhodaninsäure.



Durch halbstündiges Erhitzen der vorigen Verbindung mit der molekularen Menge von Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung erhalten; zur Isolierung verdampft man das Lösungsmittel am Wasserbad und kristallisiert den schmierigen Rückstand aus heißem Alkohol um. Die Substanz stellt goldgelbe Blättchen oder Flitter dar, vom Schmelzpunkt 211° und von den schon mehrfach erwähnten Löslichkeitsverhältnissen.

Da die Substanz in Wasser vollkommen unlöslich ist, konnten Färbeversuche nicht vorgenommen werden.

Analyse:

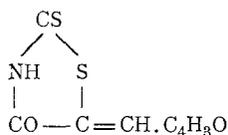
0·2041 g gaben 0·4583 g Kohlensäure und 0·0683 g Wasser, entsprechend 0·1249 g C und 0·0076 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C . . . . .	61·29	61·23
H . . . . .	3·54	3·74

Es wurden auch die entsprechende *p*-Oxyphenylrhodaninsäure und ihre Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd dargestellt, doch gelang es nicht von denselben, vermutlich mangels genügender Reinheit, gut stimmende Analysenzahlen zu erhalten, weshalb auf diese Verbindungen nicht näher eingegangen werden soll.

**β-Furfurylidenrhodaninsäure.**



Es wurde bereits in der letzten Abhandlung erwähnt, daß die Rhodaninsäuren sich wie mit anderen Aldehyden auch leicht mit Furfurol unter Wasserabspaltung kondensieren.

Das Kondensationsprodukt mit der gewöhnlichen Rhodaninsäure erhält man leicht durch Erhitzen der Komponenten in äquimolekularen Mengen in Eisessiglösung, Verdampfen des letzteren am Wasserbad, Aufstreichen der schmierigen Kristallmasse auf Tonplatten und Umkristallisieren aus siedendem Alkohol.

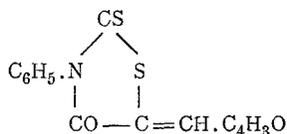
Die Furfurylidenrhodaninsäure stellt dunkelbraune Kristallnadeln dar mit stahlblauer Oberflächenfarbe, welche bei langsamer Ausscheidung zu lockeren Drusen und Sternchen vereinigt sind. In Wasser ist die Verbindung auch in der Hitze sehr schwer löslich, in Alkohol und Aceton ziemlich leicht, etwas weniger leicht in Äther. Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, denn sie beginnt bei 204° zu sintern und sich zu schwärzen, ohne zu schmelzen.

Analyse:

0·2107 g gaben 0·3498 g Kohlensäure und 0·045 g Wasser, entsprechend 0·0954 g C und 0·00503 g H.

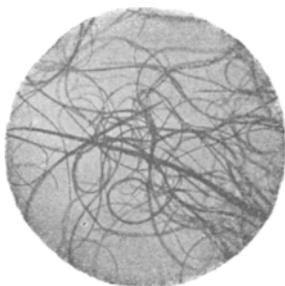
In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C.....	45·54	45·27
H.....	2·38	2·39

**β-Furfuryliden-γ-Phenylrhodaninsäure.**



Die Verbindung kristallisiert nach längerem Erhitzen der Komponenten in Eisessig teils schon in der Wärme oder

vollständiger beim Erkalten in chromgelben Nadelchen aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol vollkommen rein sind. Letztere Kristalle bilden sehr feine Nadeln, welche unter dem Mikroskope als haarförmige, mehrfach gekrümmte und durchschlungene Gebilde von höchst charakteristischem Aussehen sich darstellen (siehe Abbildung). Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie bei der vorigen Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°.



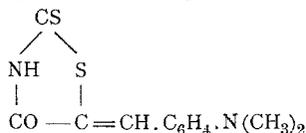
#### Analyse:

0·1971 g gaben 0·4227 g Kohlensäure und 0·0584 g Wasser, entsprechend 0·1153 g C und 0·0065 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C . . . . .	58·49	58·48
H . . . . .	3·16	3·31

Die Eigenschaft dieser Verbindung oder der Furfurylidenrhodaninsäure legte den Gedanken nahe, daß sich diese Verbindungen zu einer quantitativen Furfurolbestimmung verwenden ließen. Es verbinden sich sowohl die gewöhnliche wie auch die Phenylrhodaninsäure schon beim Erhitzen mit einer wässerigen, etwa einprozentigen Furfurollösung damit anscheinend quantitativ; wenn man aber diese Flüssigkeiten verdampft, so tritt immer wieder der Furfurolgeruch auf, was einem Zerfall der gebildeten Verbindung unter dem hydrolysierenden Einfluß des Wassers zuzuschreiben ist. Es mußte daher von weiteren quantitativen Versuchen abgesehen werden.

**$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninsäure.**

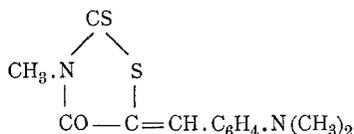
Nachdem sich herausgestellt hatte, daß jene Kondensationsprodukte der Rhodaninsäuren, welche in dem durch den Aldehyd eingeführten Phenylrest eine Hydroxylgruppe als auxochrome Gruppe besitzen, Verwandtschaft zur Faser erkennen ließen, wurde der Versuch gemacht, eine basische auxochrome Gruppe durch Vermittlung des leicht zu beschaffenden Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyds einzuführen. Auch hier gelingt die Vereinigung leicht beim Erhitzen der Komponenten mit Eisessig unter Rückflußkühlung; das Kondensationsprodukt kristallisiert entweder direkt aus oder wird beim Verdampfen des Lösungsmittels oder beim Fällen mit Wasser oder Weingeist erhalten und durch Umkristallisieren aus kochendem Weingeist leicht rein erhalten. Alle dargestellten Verbindungen zeichnen sich durch gutes Kristallisationsvermögen und prächtige Färbungen aus.

Die Dimethylamidobenzylidenrhodaninsäure bildet ein dunkelbraunrotes Kristallpulver, welches bei 200° zu sintern beginnt, sich bei weiterem Erhitzen immer mehr schwärzt und erst bei etwa 246° vollkommen geschmolzen ist. Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, löst sich auch in siedendem Alkohol nur sehr wenig mit gelber Farbe, beim Erkalten und Abdestillieren in dunkelroten Krusten sich abscheidend, welche fast das Aussehen von amorphem Phosphor haben. Die Substanz ist auch in starken Säuren mit gelber Farbe löslich und wird daraus nach dem Verdünnen durch Ammoniak in amorphen braunroten Flocken gefällt.

**Analyse:**

0·2026 *g* gaben 0·4037 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser, entsprechend 0·1101 *g* C und 0·0097 *g* H.

In 100 Teilen:	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}_2$	Gefunden
C . . . . .	54·49	54·34
H . . . . .	4·52	4·83

**$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -Methylrhodaninsäure.**

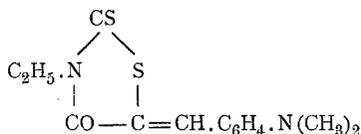
Zinnoberrotes, schimmerndes Kristallpulver oder Schüppchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt  $220^\circ$ , die unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und besonders in Aceton sind. Übergießt man die Substanz mit konzentrierter Salzsäure, so färbt sie sich offenbar unter Bildung eines Chlorhydrates gelb und löst sich mit gleicher Farbe auf; beim Verdünnen der Lösung tritt Dissoziation ein, die Flüssigkeit färbt sich rot und scheidet rote Flocken der unveränderten Verbindung ab.

Analyse:

0·2058 g gaben 0·423 g Kohlensäure und 0·0981 g Wasser, entsprechend 0·1153 g C und 0·0109 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_2\text{S}_2$	Gefunden
C .....	56·05	56·05
H .....	5·07	5·34

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -Äthylrhodaninsäure.**

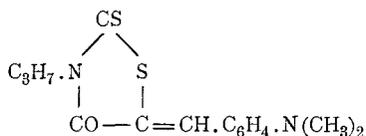
Dunkelrote Schuppen von prächtigem Aussehen, an Azobenzol erinnernd, Schmelzpunkt  $155^\circ$ , mit gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die vorige Verbindung.

Analyse:

0·2124 g gaben 0·4487 g Kohlensäure und 0·1057 g Wasser, entsprechend 0·1223 g C und 0·0118 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{16}ON_2S_2$	Berechnet
C .....	57·47	57·60
H .....	5·52	5·56

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\gamma$ -Allylrhodaninsäure.**


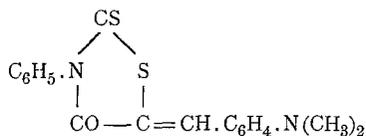
Kleine ziegelrote Blättchen und Schüppchen vom Schmelzpunkt 131°. Die Substanz ist auch in siedendem Wasser etwas löslich und färbt Wolle bei Zusatz von etwas Alkohol prächtig orangerot; leider ist die Farbe nach 14tägiger Belichtung verblaßt; auch ist die Herstellung des Farbstoffes zu kostspielig, um an eine praktische Verwertung zu denken.

Analyse:

0·2185 g gaben 0·4727 g Kohlensäure und 0·1055 g Wasser, entsprechend 0·1289 g C 0·01178 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2S_2$	Gefunden
C .....	59·15	59·01
H .....	5·30	5·39

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\gamma$ -Phenylrhodaninsäure.**


Stellt ein zinnberrotes Kristallpulver dar (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 235°; ist in Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Äther nur wenig löslich, das beste Lösungsmittel ist wieder Aceton. Gegenüber Säure verhält sie sich wie die vorigen Verbindungen.

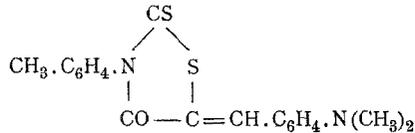
Analyse:

0·2052 g gaben 0·4785 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser, entsprechend 0·1304 g C und 0·0098 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{16}ON_2S_2$	Gefunden
C .....	63·47	63·58
H .....	4·74	4·80

**$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -*o*-Tolylrhodaninsäure.**



Prächtige gelbrote Nadelchen mit schwach blauer Oberflächenfarbe, vom Schmelzpunkt 209° und den schon öfter erwähnten Löslichkeitsverhältnissen.

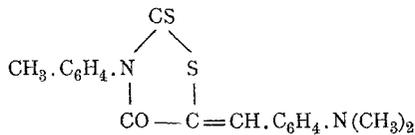
Analyse:

0·1883 g gaben 0·4441 g Kohlensäure und 0·0868 g Wasser, entsprechend 0·1211 g C und 0·0097 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{19}H_{18}ON_2S_2$	Gefunden
C .....	64·35	64·31
H .....	5·12	5·15

**$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\nu$ -*p*-Tolylrhodaninsäure.**



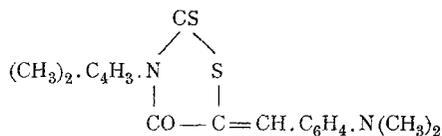
Orangegelbe, sehr zarte Nadelchen, Schmelzpunkt 206°, von gleichen Löslichkeitsverhältnissen wie die oben beschriebenen Verbindungen.

## Analyse:

0·2024 g gaben 0·478 g Kohlensäure und 0·0969 g Wasser, entsprechend 0·1303 g C und 0·0108 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}ON_2S_2$	Gefunden
C .....	64·35	64·40
H .....	5·12	5·35

 **$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- $\gamma$ -*m*-Xylylrhodaninsäure.**

Diese Verbindung bildet Nadelchen, welche noch lichter orangerot sind wie die vorige Verbindung, so daß die fünf Kondensationsprodukte des Dimethylaminobenzaldehyds mit Rhodaninsäure, Phenyl-, *o*-Tolyl-, *p*-Tolyl- und *m*-Xylylrhodaninsäure eine ganz regelmäßige Farbenskala von Dunkelkirschrot bis hellem Orange aufweisen.

Die Verbindung besitzt wie die früher beschriebenen Xylylverbindungen keinen glatten Schmelzpunkt, indem dieselbe bei 188° zu sintern begann, aber erst bei 200° vollkommen geschmolzen war. Möglicherweise rührt das davon her, daß das verwendete Xylidin nicht vollkommen rein war, obwohl es als solches bezogen und außerdem über das Acetat nach der Methode von Limpach<sup>1</sup> gereinigt worden war.

## Analyse:

0·2257 g gaben 0·5371 g Kohlensäure und 0·1103 g Wasser, entsprechend 0·1465 g C und 0·0123 g H.

<sup>1</sup> D. R. P. Nr. 39947; Schultz, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Auflage, 1900, I, 80.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	65·15	64·90
H .....	5·48	5·46

Es ließ sich erwarten, daß die von einem von uns beschriebene<sup>1</sup> Oxybenzylidenrhodaninsäure als phenolartiger, in Laugen löslicher Körper mit Diazokörpern sich kuppeln würde. Dies ist auch in der Tat der Fall und wurden solche Verbindungen mit Diazobenzolchlorid, Diazobenzolsulfosäure, Diazonitrobenzol, Diazonaphthalinsulfosäure (1,4) etc. hergestellt. Es sind durchwegs sehr lichtechte gelbe oder orangerote Farbstoffe, welche Wolle und Seide direkt anfärben, aber wegen ihrer kostspieligen Herstellungsweise und ihres geringen Egalisierungsvermögens keine praktische Verwendung zulassen. Es wurde daher auch verzichtet, dieselben in analysenreinem Zustande herzustellen.

---

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