

# Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(IV. Mitteilung)

von

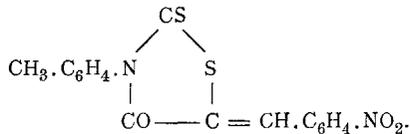
and. chem. **Josef Stuchetz.**

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz.

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

Im Anschluß an die vorstehende Abhandlung wurden zur Vervollständigung der Reihe einige Aldehydkondensationsprodukte der *o*- und *p*-Tolylrhodaninsäure nach den bereits beschriebenen Methoden dargestellt.

## $\beta$ -*m*-Nitrobenzyliden-*v-o*-Tolylrhodaninsäure.



Die Substanz stellt ein chromgelbes, kristallinisches Pulver dar, das in Wasser unlöslich ist, sich in heißem Alkohol gut, in Aceton schon in der Kälte löst und bei 193° schmilzt.

Analyse:

0·242 g gaben 0·505 g Kohlensäure und 0·0762 g Wasser, entsprechend 0·1377 g C und 0·0085 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ | Gefunden |
|---------|---|----------|
| C ..... | 57·25   | 56·83    |
| H ..... | 3·39  | 3·49     |

**$\beta$ -*p*-Nitrobenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

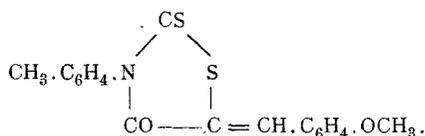
Bildet chromgelbe, goldglänzende Kristallblättchen von dem Aussehen des Helianthins, welche auch in kochendem Alkohol sehr schwer löslich sind und bei 240° sich zu schwärzen beginnen, aber erst bei 260° ganz geschmolzen sind.

Analyse:

0·2864 g gaben 0·6007 g Kohlensäure und 0·0871 g Wasser, entsprechend 0·1638 g C und 0·00967 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 57·25                                    | 57·19    |
| H ..... | 3·39                                     | 3·38     |

 **$\beta$ -*p*-Methoxybenzyliden-*v*-*o*-Tolylrhodaninsäure.**

Diese aus *o*-Tolylrhodaninsäure und Anisaldehyd gewonnene Substanz bildet grünlichgelbe, feinste Nadelchen, die in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und Äther schwer löslich sind und am leichtesten von heißem Aceton aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 208 bis 212°. Ausbeute 66%<sub>0</sub> der Theorie.

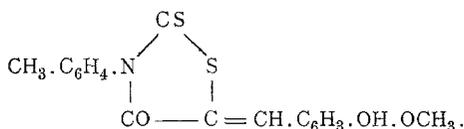
Analyse:

- I. 0·2256 g gaben 0·5253 g Kohlensäure und 0·0845 g Wasser, entsprechend 0·1432 g C und 0·0099 g H.
- II. 0·401 g gaben 14·5 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 17° C. und 720·33 mm Druck, entsprechend 0·01618 g N.
- III. 0·31 g gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat etc. 0·4228 g Bariumsulfat, entsprechend 0·0579 g S.

In 100 Teilen:

|                       | Berechnet für         |       | Gefunden |      |       |
|-----------------------|-----------------------|-------|----------|------|-------|
|                       | $C_{18}H_{15}O_2NS_2$ |       | I.       | II.  | III.  |
| C <sub>18</sub> ..... | 214·38                | 63·28 | 63·49    | —    | —     |
| H <sub>15</sub> ..... | 15·00                 | 4·42  | 4·16     | —    | —     |
| N .....               | 13·93                 | 4·11  | —        | 4·04 | —     |
| S <sub>2</sub> .....  | 63·66                 | 18·85 | —        | —    | 18·67 |
| O <sub>2</sub> .....  | 31·76                 | 9·37  | —        | —    | —     |
| Mol.-Gew. ...         | 338·73                |       |          |      |       |

**β-p-Oxy-m-Methoxybenzyliden-ν-o-Tolyrhodaninsäure.**



Aus o-Tolyrhodaninsäure und Vanillin erhalten, stellt die Verbindung ein chromgelbes, kristallinisches Pulver dar vom Schmelzpunkt 168°. Die Substanz ist auch in Alkohol sehr leicht löslich und war nur schwierig zum Kristallisieren zu bringen.

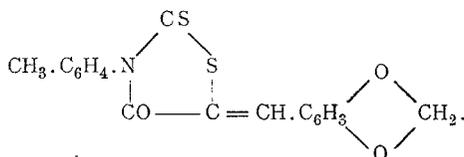
Analyse:

0·1759 g gaben 0·3833 g Kohlensäure und 0·0682 g Wasser, entsprechend 0·1061 g C und 0·0076 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für         |       | Gefunden |
|---------|-----------------------|-------|----------|
|         | $C_{18}H_{15}O_3NS_2$ |       |          |
| C ..... | 60·45                 | 60·35 |          |
| H ..... | 4·22                  | 4·30  |          |

**β-Methylen-3-4-Dioxybenzyliden-ν-o-Tolyrhodaninsäure.**



Wird aus der o-Tolyrhodaninsäure und Piperonal leicht in grünlichgelben Nadeln erhalten, die in siedendem Alkohol

schwer löslich, in Äther fast unlöslich sind, von Aceton aber leicht aufgenommen werden und den Schmelzpunkt 190° haben.

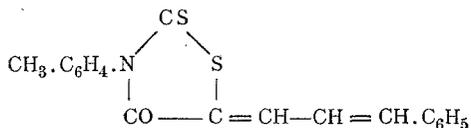
Analyse:

0·1596 g gaben 0·3559 g Kohlensäure und 0·054 g Wasser, entsprechend 0·0971 g C und 0·006 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{18}H_{13}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 60·79                                  | 60·81    |
| H ..... | 3·68                                   | 3·76     |

**β-Cinnamyliden-*o*-Tolylrhodaninsäure.**



Durch Kondensation mit Zimtaldehyd erhalten, bildet die Verbindung glänzende, orangerote Nadeln oder einen Kristallfilz, der in Alkohol schwer, in Äther und Aceton leicht löslich ist und einen Schmelzpunkt von 175° aufweist.

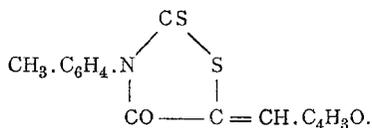
Analyse:

0·2262 g gaben 0·56 g Kohlensäure und 0·0937 g Wasser, entsprechend 0·1527 g C und 0·0104 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{18}H_{14}ONS_2$ | Gefunden |
|---------|--------------------------------------|----------|
| C ..... | 67·60                                | 67·51    |
| H ..... | 4·34                                 | 4·60     |

**β-Furfuryliden-*o*-Tolylrhodaninsäure.**



Wird die Lösung äquivalenter Mengen von Tolylrhodaninsäure und Furfürol in Eisessig etwa 3 Viertelstunden erhitzt,

so fällt beim Erkalten ein Kristallbrei aus, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol lange, braune Nadeln bildet, die eine prächtige blaue Oberflächenfarbe aufweisen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheinen sie als honiggelbe, zu Bündeln zusammengelagerte Nadeln mit schiefer Endfläche. Die Verbindung ist selbst in kochendem Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Äther und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

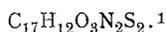
Analyse:

0·1895 g gaben 0·4144 g Kohlensäure und 0·0654 g Wasser, entsprechend 0·113 g C und 0·0073 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{15}H_{11}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 59·74                                  | 59·63    |
| H ..... | 3·63                                   | 3·85     |

### $\beta$ -*p*-Nitrobenzyliden-*v-p*-Tolylrhodaninsäure.



Die Substanz bildet orangegelbe, glänzende Kristallschuppen vom Schmelzpunkt 201°, die etwas schwerer löslich sind wie die *o*-Verbindung.

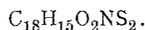
Analyse:

0·21 g gaben 0·4405 g Kohlensäure und 0·0756 g Wasser, entsprechend 0·1201 g C und 0·0084 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{17}H_{12}O_3N_2S_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 57·25                                    | 57·20    |
| H ..... | 3·39                                     | 4·00     |

### $\beta$ -*p*-Methoxybenzyliden-*v-p*-Tolylrhodaninsäure.



Grünlichgelbes Kristallpulver, leichter löslich in organischen Solventien als die entsprechende *o*-Tolylverbindung; der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

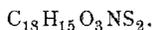
<sup>1</sup> Da die Konstitutionsformeln dieser Verbindungen sich von den vorbeschriebenen nur durch Stellung der Methylgruppe im Tolyli unterscheiden, ist ihre Wiederholung überflüssig.

## Analyse:

0·1978 g gaben 0·4582 g Kohlensäure und 0·081 g Wasser, entsprechend 0·1249 g C und 0·009 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{18}H_{15}O_2NS_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 63·28                                  | 63·17    |
| H ..... | 4·42                                   | 4·51     |

 **$\beta$ -*p*-Oxy-*m*-Methoxybenzyliden-*v-p*-Tolylrhodaninsäure.**

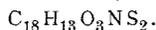
Das Vanillinkondensationsprodukt bildet ein hochgelbes, kristallinisches Pulver, das bereits in kaltem Alkohol, noch leichter in heißem sowie in siedendem Äther und Aceton löslich ist und bei 202° schmilzt.

## Analyse:

- I. 0·1862 g gaben 0·4116 g Kohlensäure und 0·07 g Wasser, entsprechend 0·1122 g C und 0·0077 g H.
- II. 0·3966 g gaben 15·5 cm<sup>3</sup> trockenen Stickstoff bei 17° C. und 710·83 mm Druck, entsprechend 0·01707 g N.
- III. 0·2266 g gaben beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat etc. 0·2949 g Bariumsulfat, entsprechend 0·0408 g S.

In 100 Teilen:

|               | Berechnet für         |       | Gefunden |      |       |
|---------------|-----------------------|-------|----------|------|-------|
|               | $C_{18}H_{15}O_3NS_2$ |       | I        | II   | III   |
| C .....       | 214·38                | 60·45 | 60·28    | —    | —     |
| H .....       | 15·00                 | 4·22  | 4·17     | —    | —     |
| N .....       | 13·93                 | 3·92  | —        | 4·30 | —     |
| S .....       | 63·66                 | 17·95 | —        | —    | 17·70 |
| O .....       | 47·64                 | 13·43 | —        | —    | —     |
| Mol.-Gew. ... | 354·61                |       |          |      |       |

 **$\beta$ -Methylen-3-4-Dioxybenzyliden-*v-p*-Tolylrhodaninsäure.**

Das aus der *p*-Tolylrhodaninsäure und Piperonal hergestellte Produkt stellt ebenfalls ein chromgelbes, kristallinisches

Pulver dar, das in den organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und bei 197° schmilzt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug hier 98% der Theorie.

Analyse:

0·2108 g gaben 0·47 g Kohlensäure und 0·07 g Wasser, entsprechend 0·1281 g C und 0·0077 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{18}H_{13}O_3NS_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 60·79                                  | 60·80    |
| H ..... | 3·68                                   | 3·68     |

### $\beta$ -Cinnamylen-*o*-*p*-Tolylrhodaninsäure.



Dieselbe bildet ein dunkelorange gelbes Pulver, aus mikroskopischen Nadelchen bestehend, das in heißem Alkohol und Äther sich wenig löst, aber leicht von Aceton aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 185°.

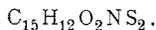
Analyse:

0·2262 g gaben 0·56 g Kohlensäure und 0·0937 g Wasser, entsprechend 0·1527 g C und 0·0104 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$C_{18}H_{14}ONS_2$ | Gefunden |
|---------|--------------------------------------|----------|
| C ..... | 67·60                                | 67·43    |
| H ..... | 4·34                                 | 4·43     |

### $\beta$ -Furfuryliden-*o*-*p*-Tolylrhodaninsäure.



Diese Verbindung wurde nicht in so großen Nadeln wie die entsprechende *o*-Verbindung erhalten und bildete nur ein grüngelbes, kristallinisches Pulver, das in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich ist und einen Schmelzpunkt von 186° aufweist.

## Analyse:

0·2027 g gaben 0·4436 g Kohlensäure und 0·0642 g Wasser, entsprechend 0·1209 g C und 0·00713 g H.

In 100 Teilen:

|         | Berechnet für<br>$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}_2$ | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C ..... | 59·74  | 59·68    |
| H ..... | 3·63   | 3·51     |

---