

Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte

(VI. Mitteilung)

von

Ing. chem. **Alois Wagner.**

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

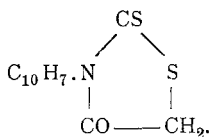
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Im Anschluß an die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Andreasch und Zipser,¹ in welcher auf die Möglichkeit der Verwendung von Rhodaninsäuren zur quantitativen Furfurolbestimmung hingewiesen ist (p. 736), sollte versucht werden, höher substituierte Rhodaninsäuren auf eine solche Verwendbarkeit zu prüfen. Es zeigte sich jedoch, daß die von mir dargestellten und im folgenden beschriebenen neuen Säuren für den beabsichtigten Zweck nicht besser, sondern eher weniger geeignet erscheinen als etwa die Phenylrhodaninsäure, einerseits wegen der nicht sehr glatten und einfachen Darstellung und andererseits deshalb, weil ihr Verhalten zu den Aldehyden abweicht von dem der bisher bekannten Rhodaninsäuren. Im Gegensatz zu diesen weisen nämlich die hier beschriebenen Säuren im reinen Zustand eine auffallend geringe Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die Verbindung mit Aldehyden auf, so zwar, daß es mir nicht gelungen ist, aus den reinen Säuren einheitliche Aldehydkondensationsprodukte zu erhalten, weder mit Eisessig noch mit konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Wohl aber

¹ Monatshefte für Chemie, 14, 725 (1893).

gelang mir dies immer bei Anwendung der rohen Säure, worunter ich das erste Einwirkungsprodukt des Chloressigesters auf das substituierte dithiocarbaminsaure Salz verstehe. Die Aufklärung dieser Anomalie bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten. Nachdem auch die Löslichkeitsverhältnisse der Furfurolkondensationsprodukte ihrer Verwendung zur Bestimmung des Furfurols nicht günstig sind — in einem Falle habe ich sogar bei der Kondensation einen nicht kristallisierenden Sirup erhalten — so beschränke ich mich lediglich auf die Beschreibung der dargestellten neuen Rhodaninsäuren und einiger ihrer Kondensationsprodukte.

γ - α -Naphtylrhodaninsäure



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte ebenso wie jene der beiden anderen hier beschriebenen substituierten Rhodaninsäuren durch Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf das entsprechend substituierte Ammonsalz der Dithiocarbaminsäure nach der bekannten Methode von Miolati und v. Braun. Das nach der Vorschrift von Heller und Bauer¹ aus 30 g α -Naphtylamin, 16.2 g Schwefelkohlenstoff und 18 g konzentriertem wässerigen Ammoniak erhaltene α -naphtyldithiocarbaminsaure Ammon wurde dann mit der äquivalenten Menge Chloressigsäureäthylester und Alkohol zusammengebracht und bei guter Kühlung geschüttelt. Es trat sofort unter Erwärmen Reaktion ein, welche nach dem Aufhören durch Kochen am Rückflußkühler zu Ende geführt wurde. Beim Verdünnen mit Wasser geht das gebildete Chlorammon in Lösung, während sich ein gelbes Öl am Boden ausscheidet. Dieses wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung von einem weißen, unlöslichen Rückstand abfiltriert.

¹ Journal für prakt. Chemie, 65, 380.

Der in Äther nicht lösliche Körper wurde mit Äther gewaschen und auf Grund seiner Kristallform (feine, glänzende Nadeln), des Schmelzpunktes (203° C.) und seiner Löslichkeit als symmetrischer Di- α -Naphtyldithioharnstoff identifiziert.

Die vom Thioharnstoff abfiltrierte Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade, später bei 120° C. im Trockenschrank erhitzt; die verbleibende braune, kristallinische Masse in viel heißem Alkohol gelöst und der auskristallisierende Körper nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

Der so erhaltene Körper stellt ein gelblichweißes Kristallpulver dar, unter dem Mikroskop vierseitige Blättchen, häufig mit abgeschrägten Ecken, welche an sich farblos, aber mit einer amorphen gelben Substanz etwas verunreinigt erschienen. Auch durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton gelang es mir nicht, diese Verunreinigung zum Verschwinden zu bringen. Schmelzpunkt 167 bis 168° C. Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, in Aceton, Eisessig, Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

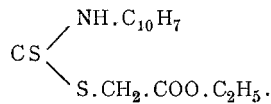
Analyse:¹

- I. 0.1913 g Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und Bleichromat 0.4224 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.
 II. 0.2778 g gaben nach Carius 0.4998 g Baryumsulfat.
 III. 0.4738 g gaben 23.40 cm³ Stickstoff bei 21° C. und 727 mm Druck.
 IV. 0.1767 g gaben 0.3916 g Kohlensäure und 0.0576 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{13}H_9ONS_2$		I.	II.	III.	IV.
C_{13}	156.0	60.19	60.22	—	—	60.44
H_9	9.1	3.50	3.95	—	—	3.65
O	16.00	6.18	—	—	—	—
N	14.00	5.40	—	—	5.48	—
S_2	64.1	24.73	—	24.70	—	—
Molekulargewicht ..	259.2	100.00				

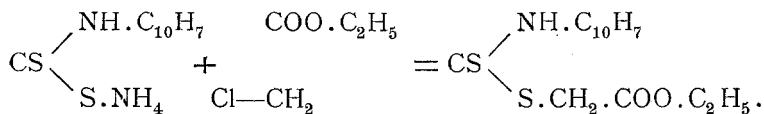
¹ Die Berechnung erfolgte auf Grund der Atomgewichtszahlen der Deutschen chem. Gesellschaft, O = 16.00.

α -Naphtyldithiocarbaminessigsäureäthylester

Diesen Körper, welcher das primäre Einwirkungsprodukt des Chloressigesters auf α -naphtyldithiocarbaminsaures Ammon darstellt, erhielt ich beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes bei der früher beschriebenen Darstellung der α -Naphtylrhodaninsäure, wenn ich ihn nicht auf 100°C . erhitzte.

Um denselben darzustellen, wird das bei der Einwirkung von Chloressigester auf das carbaminsaure Salz erhaltene gelbe Öl in Äther gelöst, die vom Thioharnstoff abfiltrierte Lösung eingedampft, ohne aber mehr als nötig zu erhitzen. Der Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst, die beim Erkalten auskristallisierte Masse, d. i. etwa noch vorhandener Thioharnstoff, fertig gebildete Rhodaninsäure und eine geringe Menge des gewünschten Körpers abgesaugt und die Mutterlauge eingedunstet. Der neue Körper kristallisiert in großen, weißen Nadeln, welche häufig zu Drusen vereinigt sind, aus und zeigt nach dem Trocknen im Vakuum Schmelzpunkt 81°C . Ich sah den so erhaltenen Körper erst als α -Naphtylrhodaninsäure an, zumal da er mit Aldehyden in der normalen Weise Kondensationsprodukte liefert. Doch ergab die Analyse, daß nicht diese, sondern der um 1 Molekül Alkohol mehr enthaltende Ester vorlag.

Die Entstehung des α -Naphtyldithiocarbaminessigsäureesters aus dem dithiocarbaminsauren Salz und Chloressigester läßt sich sehr einfach in folgender Weise darstellen:



Ähnliche Ester hat bereits v. Braun¹ auf analoge Weise erhalten und durch längeres Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die entsprechenden Rhodaninsäuren übergeführt.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 55, 3386.

Der neue Körper ist in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig leicht löslich.

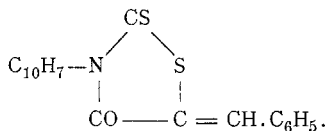
Analyse:

0·1987 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4308 g Kohlensäure und 0·0873 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2NS_2$	Gefunden
C	59·02	59·13
H	4·92	4·91

β -Benzyliden- γ - α -Naphtylrhodaninsäure



Rohe Naphtylrhodaninsäure wurde in Eisessig gelöst und mit der molekularen Menge Benzaldehyd etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Unter intensiver Gelbfärbung trat Reaktion ein und schließlich begann bereits in der heißen Lösung Ausscheidung von gelben, nadelförmigen Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol bildete der neue Körper hellgelbe, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C.; er ist in Aceton, Benzol, Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich.

Analyse:

0·1929 g Substanz gaben nach der Verbrennung 0·4886 g Kohlensäure und 0·0681 g Wasser.

In 100 Teilen:

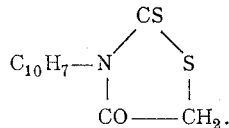
	Berechnet für $C_{20}H_{13}NS_2O$	Gefunden
C	69·11	69·08
H	3·77	3·95

Aus der Anwendung der rohen Naphtylrhodaninsäure für diesen Kondensationsversuch ergibt sich nach dem oben Gesagten, daß nicht die Rhodaninsäure, sondern der primär ent-

stehende Körper mit offener Kette, also der α -Naphtyldithiocarbaminessigsäureäthylester mit dem Aldehyd in Reaktion getreten ist. Es war anzunehmen, daß analog den bisher dargestellten substituierten Rhodaninsäuren auch die reine α -Naphtylrhodaninsäure mit Aldehyden sich kondensieren würde. Als jedoch ein solcher Versuch angestellt wurde, zeigte es sich, daß kein reines Kondensationsprodukt entstanden war.

Entsprechend der ursprünglichen, eingangs erwähnten Absicht, die höher substituierten Rhodaninsäuren auf ihre Eignung für eine quantitative Furfurolbestimmung zu prüfen, versuchte ich auch das Kondensationsprodukt der α -Naphtylrhodaninsäure mit Furfurol darzustellen. Die Eisessiglösung färbte sich dabei wohl dunkel, doch trat beim Abkühlen der Reaktionsmasse keine Kristallisation ein, ebensowenig in einer alkoholischen Lösung derselben. Bei Zusatz von Wasser fiel lediglich Öl aus, welches nicht erstarrte. Wegen dieser für den beabsichtigten Zweck unbrauchbaren Eigenschaften sah ich von einem weiteren Versuche der Darstellung des Furfurolkondensationsproduktes ab.

γ - β -Naphtylrhodaninsäure



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte analog derjenigen des α -Körpers aus Chloressigäther und β -naphtyldithiocarbaminsäurem Ammon. Das letztere wurde wieder nach der Vorschrift von Heller und Bauer erhalten und mit Chloressigäther unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Der neugebildete Körper wurde durch Wasserzusatz als gelbes Öl abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt war und in heißem Alkohol gelöst wurde. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen blätterigen Kristallen von Di- β -Naphtylthioharnstoff (Schmelzpunkt 198° C.) abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand erst am Wasserbade, schließlich bei 120° C. im Trockenschrank erhitzt und in Alkohol gelöst. Die erste, dunkelbraun gefärbte Lösung kristallisierte beim Erkalten,

wohl wegen Gehaltes an harzigen Substanzen, nicht. Der noch ungelöste Rückstand ging bei wiederholtem Auskochen mit Alkohol in Lösung und aus jeder Fraktion schieden sich beim Erkalten Kristalle der β -Naphtylrhodaninsäure aus. Nachdem die einzelnen Fraktionen in Bezug auf Reinheit nicht viel voneinander verschieden waren, wurden sie vereinigt und nochmals aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle erschienen im Mikroskop als beiderseitig zugespitzte Nadeln, welche häufig zu Büscheln vereinigt waren; die größeren Individuen waren braun gefärbt. Der Schmelzpunkt war unscharf zwischen 180 und 190° C.

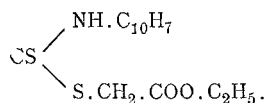
Analyse:

- I. 0·2078 g Substanz gaben 0·4603 g Kohlensäure und 0·0678 g Wasser.
 II. 0·2944 g Substanz gaben 15·0 cm³ Stickstoff bei 22·5° C. und 715 mm Druck.
 III. 0·1811 g gaben nach Carius 0·3251 g Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₃ H ₉ ONS ₂		I.	II.	III.
C ₁₃	156·0	60·19	60·41	—	—
H ₉	9·1	3·50	3·65	—	—
O	16·0	6·18	—	—	—
N	14·0	5·40	—	5·60	—
S ₂	64·1	24·73	—	—	24·65
Molekulargewicht	259·2	100·00			

β -Naphtyldithiocarbaminsäureäthylester



Erhitzt man die erkaltete, filtrierte Lösung des ersten, öligen Einwirkungsproduktes von der Darstellung der β -Naphtylrhodaninsäure nicht über 100° C., sondern läßt sie langsam verdunsten, so kristallisiert der Ester in weißen Nadeln aus der Lösung und kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die Kristalle bilden wetzsteinförmige Nadeln und besitzen einen Schmelzpunkt von 83° C.

Die Löslichkeit ist ganz ähnlich derjenigen der entsprechenden α -Verbindung.

Analyse:

- I. 0·1873 *g* Substanz gaben 0·4061 *g* Kohlensäure und 0·0846 *g* Wasser.
 II. 0·3439 *g* gaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 727 *mm* Druck.
 III. 0·2405 *g* gaben nach Carius 0·3684 *g* Baryumsulfat.

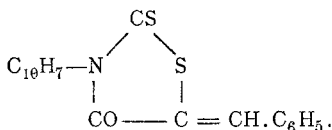
In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{15}H_{15}O_2NS_2$		I.	II.	III.
C_{15}	180·0	58·98	59·13	—	—
H_{15}	15·1	4·94	5·04	—	—
O_2	32·0	10·49	—	—	—
N	14·0	4·59	—	4·70	—
S_2	64·1	21·00	—	—	21·03

Molekulargewicht 305·2 100·00

Auch dieser Ester gibt mit Aldehyden glatt Kondensationsprodukte, während es mir nicht gelungen ist, aus der reinen β -Naphthylrhodaninsäure solche zu erhalten. Es tritt zwar beim Erhitzen mit Aldehyden in Eisessiglösung meist Gelbfärbung ein, manchmal erhielt ich auch gefärbte Produkte, nie aber ein analysenreines.

β -Benzyliden- γ - β -Naphthylrhodaninsäure



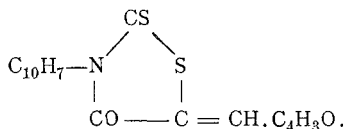
Durch Kondensation der rohen β -Naphthylrhodaninsäure oder des reinen β -Naphthylthiocarbaminsäureesters mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in welchem der Körper schwer löslich ist, wurde dieser als gelbes Kristallpulver erhalten und zeigte im Mikroskop viereckige Blättchen, welche sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° C.

Analyse:

0·1997 *g* Substanz gaben 0·5050 *g* Kohlensäure und 0·0688 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NS_2O$	Gefunden
C	69·11	68·97
H	3·77	3·85

 β -Furfuryliden- γ - β -Naphtylrhodaninsäure

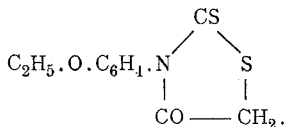
Wurde in der gewöhnlichen Weise aus roher Säure, beziehungsweise dem Ester und Furfurol dargestellt. Die Lösung kristallisierte schon während des Kochens und nach dem Erkalten wurde das Kondensationsprodukt in braungelben, dicken Nadeln erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in welchem der Körper ebenfalls schwer löslich ist, wurde er in cadmiumgelben, feinen Nadeln, die sich im Mikroskop zu hübschen, pinselförmig verwachsenen Aggregaten vereinigt zeigten, rein erhalten. Schmelzpunkt 208°C . In Eisessig, Aceton und Benzol ist der Körper ziemlich löslich, schwerer in Alkohol und Äther.

Analyse:

0·1934 g Substanz gaben 0·4548 g Kohlensäure und 0·0593 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2NS_2$	Gefunden
C	64·10	64·13
H	3·27	3·43

 γ -*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

Nach der Angabe von Heller und Bauer wurde aus 30 g *p*-Phenetidin, in 60 g Alkohol gelöst, 16·5 g Schwefelkohlenstoff

und 18 g 20prozentigem Ammoniak erst das *p*-äthoxyphenyl-dithiocarbaminsäure Ammon hergestellt, dieses wurde dann mit Alkohol zu einem Brei angerührt und die äquivalente Menge des Chloressigesters zugesetzt. Nach kurzer Zeit begann sich die Masse zu erwärmen und unter Gelbfärbung trat Reaktion ein, welche durch Kühlung gemäßigt und schließlich durch halbstündiges Kochen beendet wurde. Auf Zusatz von Wasser fiel eine gelbe, flockige Masse aus, die beim Absaugen ein gelbes Öl abgab. Der zurückgebliebene feste Körper bildete, aus Alkohol umkristallisiert, lange, gelblichweiße Nadeln, welche in Eisessig und Aceton ziemlich, in Alkohol und Äther wenig löslich waren und einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten. Von 100° C. an begann sich der Körper zu bräunen, zersetzte sich allmählich und war erst bei 182° C. vollständig geschmolzen.

Analyse:

- I. 0·2037 g Substanz gaben 0·3903 g Kohlensäure und 0·0811 g Wasser.
 II. 0·3823 g gaben 19·47 cm³ Stickstoff bei 20·5° C. und 725·3 mm Druck.
 III. 0·2599 g gaben nach Carius 0·4788 g Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₁ H ₁₁ NS ₂ O ₂		I.	II.	III.
C ₁₁	132·0	52·13	52·26	—	—
H ₁₁	11·1	4·38	4·42	—	—
O ₂	32·0	12·64	—	—	—
N	14·0	5·52	—	5·65	—
S ₂	64·1	25·33	—	—	25·29
Molekulargewicht . . .	253·2	100·00			

Ein Kondensationsversuch mit Benzaldehyd lieferte einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Analyse vermuten ließ, daß ein Gemisch des Kondensationsproduktes mit unveränderter Säure vorgelegen haben dürfte. Weder durch längeres Erhitzen noch bei Anwendung anderer Kondensationsmittel wurde ein reines Kondensationsprodukt erhalten.

Ein zweiter Versuch, die Säure mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren, lieferte einen matt goldgelb gefärbten, in

langen, teilweise zerschlossenen Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Analysenwerte jedoch vollkommen auf die unveränderte Äthoxyphenylrhodaninsäure stimmten. Der Schmelzpunkt war unscharf von 180 bis 188° C. und es dürfte der so erhaltene Körper die Säure in reinerer Form darstellen als das ursprünglich gewonnene, oben beschriebene Produkt.

Analyse:

- I. 0·1875 g Substanz gaben 0·3576 g Kohlensäure und 0·0757 g Wasser
 II. 0·4184 g gaben 21·2 cm³ Stickstoff bei 21° C. und 728 mm Druck.
 III. 0·2864 g gaben nach Carius 0·5289 g Baryumsulfat.

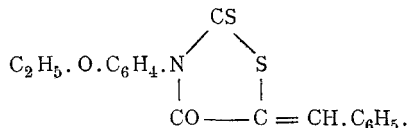
In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{26}H_{14}N_2S_2O_4$ ¹	$C_{11}H_{11}NS_2O_2$	I.	II.	III.
C	64·73	52·13	52·02	—	—
H	2·90	4·38	4·52	—	—
O	13·28	12·64	—	—	—
N	5·81	5·52	—	5·63	—
S	13·28	25·33	—	—	25·36
	100·00	100·00			

Während auch die reine *p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure keine Kondensation mit Aldehyden eingeht, wie dies gleicherweise bei den beiden Naphtylrhodaninsäuren der Fall ist, so gab doch in weiterer Analogie mit diesen das bei der Darstellung erhaltene Öl wieder Kondensationsprodukte, und zwar unter vollkommen normalen Arbeitsbedingungen. Das erstarrte Öl wurde aus Alkohol umkristallisiert und die gelbe Kristallmasse, welche ich wieder als rohe Säure bezeichne, zum Zweck der Kondensation verwendet, wozu sie sich auch vollkommen geeignet erwies.

Auch in diesem Falle scheint bei der Einwirkung des Chloressigesters auf das dithiocarbaminsäure Ammon der Ester entstanden zu sein, welcher jedoch zum Teil bereits durch Alkoholabspaltung in die Ringbindung übergegangen ist, also Rhodaninsäure gebildet hat. Der Ester wurde hier nicht isoliert.

¹ β -*p*-Nitrobenzyliden- γ -*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure.

β -Benzyliden- γ -*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

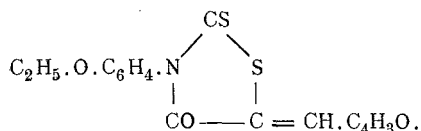
Wurde durch Kondensation mit Eisessig aus roher Säure und Bittermandelöl gewonnen und bildet schwefelgelbe, lange, zum Teil fadenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 212° bis 214° C. Der Körper löst sich in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Eisessig, Benzol, Aceton und Äther.

Analyse:

0·2058 g Substanz gaben 0·4769 g Kohlensäure und 0·0843 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}_2$	Gefunden
C	63·34	63·20
H	4·40	4·58

 β -Furfuryliden- γ -*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

Auch dieses Kondensationsprodukt wurde aus der rohen Säure und Furfurol glatt erhalten, und zwar in chromgelben, langen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 197° C. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei dem Benzaldehydkondensationsprodukt.

Analyse:

0·2006 g Substanz gaben 0·4270 g Kohlensäure und 0·0685 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}_2$	Gefunden
C	58·01	58·05
H	3·93	3·82