

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(VII. Mitteilung)

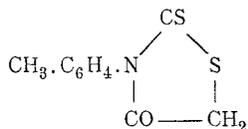
von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Im Anschlusse an die früheren Mitteilungen über diesen Gegenstand¹ wurden zur Vervollständigung der Reihe der substituierten Rhodaninsäure noch die vom *m*-Toluidin, respektive Benzylamin sich ableitenden Verbindungen dargestellt.

γ-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Der Körper wurde wie die entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf das Ammoniumsalz der *m*-Tolyldithiocarbaminsäure hergestellt. Letztere Substanz wird leicht durch Mischen der molekularen Mengen von *m*-Toluidin, Schwefelkohlenstoff und wässrigen Ammoniak unter Zusatz von wenig Alkohol erhalten. Nach kurzem Stehen in der Kälte erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen Krystallmasse des Ammoniumsalzes,

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 499; 25, 159; 26, 1191, 1209; 27, 1211, 1233.

die nach dem Absaugen mit etwas Alkohol und Äther gewaschen wird. Wird die mit Alkohol überschichtete Verbindung nun mit der berechneten Menge von Äthylchloracetat versetzt, so gibt sich die beginnende Einwirkung durch die starke Erwärmung kund; zur vollständigen Umsetzung wird noch am Wasserbade unter Rückfluß erwärmt. Das Einwirkungsprodukt wird in Wasser gegossen und die Flüssigkeit samt dem ausgeschiedenen Öle mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des letzteren hinterbleibt ein stark nach Thioglykolsäure riechendes Öl, das auch die bekannte Eisenreaktion dieser Säure zeigt; zur Entfernung derselben schüttelt man mit einer Lösung von Natriumbicarbonat, nimmt nochmals in Äther auf und destilliert denselben ab. Der anfangs ölige Rückstand erstarrte nach mehrtägigem Stehen fast vollständig. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle wurde die neue Substanz in Gestalt eines grobkrySTALLINISCHEN, fast weißen Pulvers erhalten, das unter dem Mikroskope dicke Säulen oder Prismen erkennen ließ. Aus den Mutterlaugen wird noch weitere Substanz erhalten, zuletzt aber verbleibt darin ein weit leichter löslicher Körper, der unten beschrieben werden soll.

Die *m*-Tolylrhodaninsäure ist in Wasser vollkommen unlöslich, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Aceton, Äther); sie schmilzt bei 148°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 95° getrocknet.

Analyse:

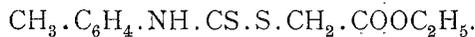
- I. 0·2353 g Substanz gaben¹ 0·460 g CO₂ und 0·0845 g H₂O.
- II. 0·2518 g Substanz gaben 14·4 cm³ N bei 17° und 730 mm Druck, entsprechend 0·01604 g N.
- III. 0·241 g Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·5013 g Ba SO₄.

¹ Die Elementaranalysen wurden meist im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, die Substanz außerdem im Schiffchen mit Bleikaliumchromat überschichtet. Die Verbrennungsröhren müssen aber trotzdem nach etwa fünf Verbrennungen neu beschickt werden, weil danach das Kupferoxyd unwirksam geworden ist.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{10}H_9ON_4S_2$	I	II	III
C	53·76	53·61	—	—
H	4·06	4·06	—	—
O	7·17	—	—	—
N	6·28	—	6·37	—
S	28·73	—	—	28·56
	<hr/> 100·00			

Der oben erwähnte leichter lösliche Körper aus den alkoholischen Mutterlaugen der Tolylrhodaninsäure bildete bei langsamem Verdunsten seiner Alkohollösung kurze, dicke, glashelle, zu kleinen Drusen zusammengelegte Prismen. Der Körper ist auch in Chloroform, Aceton und Äther leicht löslich, unlöslich in Petroläther; sein Schmelzpunkt liegt bei 77° . Dieser niedere Schmelzpunkt und die Bildungsweise des Körpers ließen vermuten, daß der der Rhodaninsäure entsprechende Ester mit offener Kette vorlag:



Nach den bisherigen Erfahrungen bei ähnlichen Verbindungen mußte der Ester sich bei der Kondensation mit Aldehyden wie die Rhodaninsäure selbst verhalten; in der Tat ließ sich daraus beim Erwärmen mit *m*-Nitrobenzaldehyd, Eisessig und essigsäurem Natron leicht das weiter unten beschriebene Kondensationsprodukt in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 234° gewinnen.

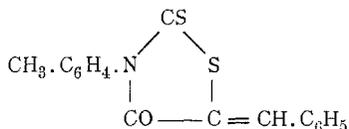
Die mit der im Vakuum getrockneten Substanz ausgeführte Verbrennung zeigte, daß der erwartete Tolyldithiocarbamin-essigsäureäthylester vorlag.

Analyse:

0·2178 g Substanz gaben 0·4265 g CO_2 und 0·1122 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{15}O_2NS_2$	
C	53·48	53·40
H	5·62	5·76

β -Benzyliden- ν - m -Tolylrhodaninsäure.

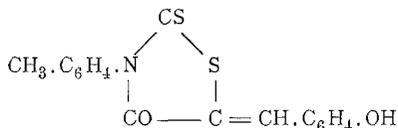
Diese Verbindung wird leicht durch Erhitzen von Tolylrhodaninsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd in Eisessig erhalten. Die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper bildete einen schwefelgelben, aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden Krystallfilz; der Schmelzpunkt liegt bei 124°.

Analyse:

0·1908 g Substanz gaben 0·458 g CO₂ und 0·0718 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ ONS ₂	Gefunden
C	65·55	65·46
H	4·21	4·21

 β - o -Oxybenzyliden- ν - m -Tolylrhodaninsäure.

Diese Verbindung, in gleicher Weise wie die vorige mit Hilfe von Salicylaldehyd dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol hochgelbe Blättchen von dem Aussehen des Helianthins. Beim Erhitzen im Kapillarrohr beginnt die Substanz sich bei 190° rötlich zu färben, ist aber erst bei 220° geschmolzen.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, weniger in Chloroform und Äther. Mit Lauge und einigen Tropfen Alkohol übergossen, löst sich die Substanz zu einer karmoisinroten Flüssigkeit, welche offenbar das Natronsalz derselben enthält; Säurezusatz bewirkte Umschlag in Gelb und Abscheidung der unveränderten Säure.

Analyse:

0·223 g Substanz gaben 0·5103 g CO₂ und 0·08429 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ O ₂ NS ₂	Gefunden
C	62·34	62·42
H	4·00	4·23

Als in einem Falle bei der Darstellung des Körpers wasserfreies Natriumacetat dem Eisessig zugesetzt worden war, erhielt man Krystalle von ganz anderem Aussehen. Dieselben waren kleine Schüppchen von weißlichgrauer Farbe und schmolzen bei 231°. Die Analyse bewies, daß hier eine Acetylverbindung der Oxybenzylidentolylrhodaninsäure vorlag, wohl der Konstitution



Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits früher bei der Oxybenzylidenphenylrhodaninsäure gemacht;² auch in diesem Falle bewirkte der Acetatzusatz eine Acetylierung der Hydroxylgruppe.

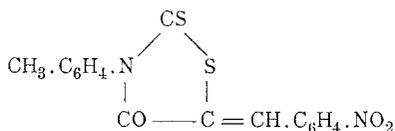
Analyse:

0·201 g Substanz gaben 0·454 g CO₂ und 0·07598 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₅ O ₃ NS ₂	Gefunden
C	61·75	61·59
H	4·10	4·23

β-m-Nitrobenzyliden-γ-m-Tolylrhodaninsäure.



Der Körper scheidet sich beim Erhitzen der Komponenten in Eisessig direkt aus; da derselbe sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol aus diesem nicht umkrystallisieren ließ,

¹ Monatshefte für Chemie, 25, 165.

wurde das Rohprodukt zweimal damit ausgekocht und dann direkt der Analyse unterworfen. Übrigens ist die Substanz in kochendem Chloroform, noch mehr in Eisessig in der Hitze löslich.

Der Körper stellt ein licht chromgelbes krystallinisches Pulver dar, unter dem Mikroskop aus feinen Nadelchen bestehend. Beim Erhitzen beginnt er bei 230° zu sintern und ist bei 234° vollständig geschmolzen.

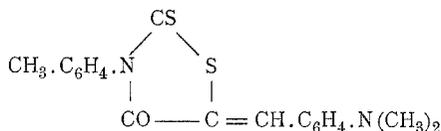
Analyse:

0·147 g Substanz gaben 0·3105 g CO₂ und 0·046 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₉ O ₃ N ₂ S ₂	Gefunden
C	57·27	57·60
H	3·40	3·50

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-*γ*-*m*-Tolylrhodaninsäure.



Das Einwirkungsprodukt der Komponenten bildet nach dem Verdampfen des Eisessigs zunächst einen dunkelroten Sirup, der beim Anreiben mit Alkohol bald krystallinisch wird. Durch Krystallisation aus Alkohol wird ein scharlachrotes krystallinisches Pulver erhalten, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehend.

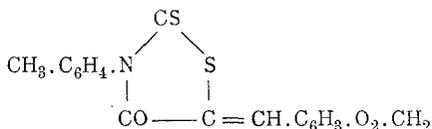
Die Substanz wird in großer Menge von Aceton und Chloroform aufgenommen, etwas weniger von Äther; die Lösungen haben die Farbe von Bichromatlösungen und färben Wolle, Seide und tierische Haut schön orange gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Analyse:

0·2389 g Substanz gaben 0·5623 g CO₂ und 0·108 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ ON ₂ S ₂	Gefunden
C	64·36	64·19
H	5·12	5·05

β -Methyldioxybenzyliden- ν -*m*-Tolylrhodaninsäure.

Dieser aus Piperonal und Tolylrhodaninsäure darstellbare Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ein chromgelbes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 178°.

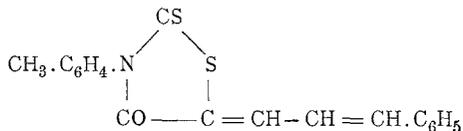
Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, gar nicht in Petroläther.

Analyse:

0·1935 g Substanz gaben 0·431 g CO₂ und 0·0619 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₈H₁₃O₃NS₂</u>	Gefunden
C	60·80	60·74
H	3·69	3·57

 β -Cinnamyliden- ν -*m*-Tolylrhodaninsäure.

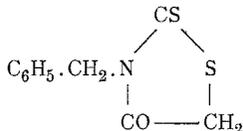
Diese mit Hilfe von Zimtaldehyd gewonnene Substanz bildet ein gelbbraunes grobkörniges Krystallpulver, in heißem Alkohol löslich, vom Schmelzpunkt 145 bis 146°.

Analyse:

0·185 g Substanz gaben 0·4592 g CO₂ und 0·0782 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₉H₁₅ONS₂</u>	Gefunden
C	67·61	67·69
H	4·48	4·61

ν -Benzylrhodaninsäure.

Zur Darstellung vermischt man Benzylamin (2 Moleküle) mit der zwei- bis dreifachen Menge Alkohol und setzt die einem Molekül entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff hinzu; nachdem sich das Gemisch abgekühlt hat, krystallisiert das bereits von E. Salkowski beschriebene Benzylaminsalz der Benzylthiocarbaminsäure in weißen Blättchen aus. Ohne diese Verbindung weiter zu isolieren wird mit der berechneten Menge (1 Molekül) Monochloressigester versetzt und im Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Nach halbstündigem Erhitzen setzt man Wasser zu, wodurch ein in der Kälte erstarrendes Öl abgeschieden wird.¹ Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol liefert die Benzylrhodaninsäure in Gestalt lebhaft glänzender weißer Blättchen in fast theoretischer Ausbeute. Die Substanz ist in Wasser vollkommen unlöslich, leicht löslich in siedendem Alkohol, in Chloroform und Aceton, weniger in Äther, fast gar nicht in Petroläther; der Schmelzpunkt liegt bei 83°.

Analyse:

- I. 0·781 g Substanz gaben 0·03534 g CO₂ und 0·0674 g H₂O.
- II. 0·1999 g Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·415 g BaSO₄.
- III. 0·2997 g Substanz gaben 16·8 cm³ N bei 18° C. und 738 mm Druck, entsprechend 0·01883 g N.
- IV. 0·166 g Substanz gaben 0·347 g BaSO₄, entsprechend 0·04764 g S.

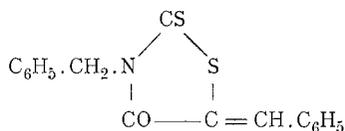
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₉ONS₂</u>	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	53·76	53·53	—	—	—
H	4·06	4·19	—	—	—
N	6·28	—	—	6·28	—
S ₂	28·73	—	28·50	—	28·70

¹ Die wässrige Lösung enthält die Hälfte des Benzylamins als Chlorhydrat, das leicht wieder gewonnen werden kann.

Die Benzylrhodaninsäure ist natürlich mit den drei Tolylrhodaninsäuren isomer.

β -Benzyliden- γ -Benzylrhodaninsäure.



Der aus Benzylrhodaninsäure und Benzaldehyd in bereits beschriebener Weise leicht herstellbare Körper bildet, aus Alkohol krystallisiert, goldgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 219° . Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

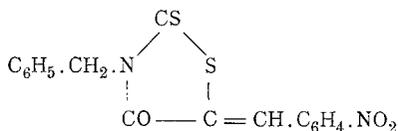
Analyse:

0·198 g Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0·475 g CO_2 , 0·0766 g H_2O und 0·292 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ONS}_2$	Gefunden
C	65·55	65·42
H	4·21	4·33
S	20·60	20·25

β -*m*-Nitrobenzyliden- γ -Benzylrhodaninsäure.



Diese aus *m*-Nitrobenzaldehyd bereitete Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem sie auch in der Siedehitze nur wenig löslich ist, feine hochgelbe Nadeln mit der blauen Oberflächenfarbe, die so vielen Aldehydkondensationsprodukten der Rhodaninsäuren zukommt. Die Substanz schmilzt bei 183° , doch wird sie bereits von 170° ab dunkler.

Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt (zirka 2 Wochen im Jänner), verändert sich der Körper, indem er oberflächlich farblos wird: Die Nitrobenzylidenbenzylrhodaninsäure ist auch in Chloroform und Aceton nur wenig löslich, fast unlöslich in Äther.

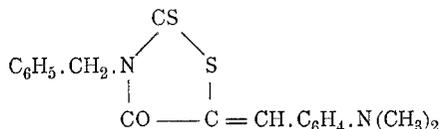
Analyse:

0·2528 g Substanz gaben 0·528 g CO₂ und 0·0743 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₃ N ₂ S ₂	Gefunden
C	57·27	57·13
H	3·40	3·30

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-*γ*-Benzylrhodaninsäure.



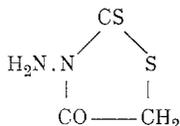
Diese Substanz bildet entweder einen hochroten, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Krystallfilz oder bei langsamer Krystallisation aus Alkohol sehr schöne dunkelrote Nadeln mit blauem Glanze, lebhaft an Chromsäure erinnernd. Der Schmelzpunkt liegt bei 177°. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, nur Petroläther nimmt wenig davon auf.

Analyse:

0·1043 g Substanz gaben, nach Dennstedt verbrannt, 0·2455 g CO₂, 0·500 g H₂O und 0·134 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ ON ₂ S ₂	Gefunden
C	64·36	64·19
H	5·12	5·36
S	18·10	17·64

γ -Aminorhodaninsäure.

In einer früheren Mitteilung¹ wurde die vom Phenylhydrazin sich ableitende Phenylaminorhodaninsäure beschrieben; da vielfach die nicht substituierten Muttersubstanzen erhöhtes Interesse darbieten, so wurde die einfache Aminorhodaninsäure dadurch herzustellen versucht, daß man das Phenylhydrazin durch Hydrazin ersetzte.

Als Ausgangsmaterial wurde teils eine aus Hydrazinsulfat durch Barytwasser hergestellte Hydrazinhydratlösung verwendet, teils eine solche aus dem Handel bezogen. Letztere entsprach ungefähr einem Gehalt von 22% Hydrazin, war aber nicht ganz rein, da sie stark nach Ammoniak und Schwefelammon roch. Der Gehalt an letzterem war vielleicht die Ursache für das besonders reichliche Auftreten von Thioglykolsäure bei der folgenden Umsetzung. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und etwas Alkohol zunächst das bereits von Curtius und Heidenreich² beschriebene Hydrazinsalz der Dithiocarbazinsäure hergestellt und, ohne diesen Körper zu isolieren, nach halbstündigem Stehen der entstandene Krystallbrei mit der berechneten Menge Chloressigester versetzt und am Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, anfangs wegen der großen Zersetzlichkeit der Dithiocarbazinsäure recht schwach, später aber bis zum Sieden.

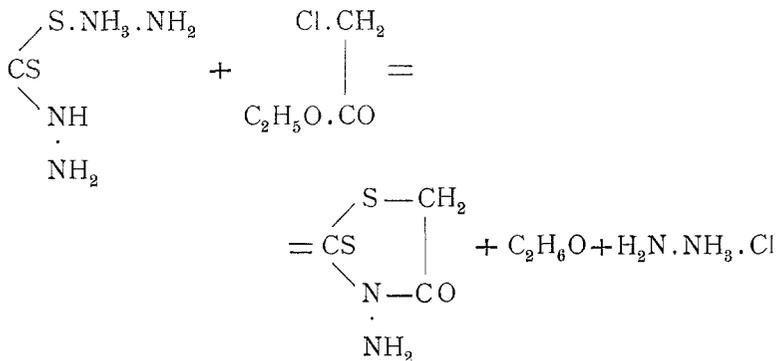
Die Einwirkung vollzog sich unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung. Die Flüssigkeit wurde darnach in einer Schale auf schwach geheiztem Wasserbade verdampft, wobei sich nach dem Weggehen des Alkohols ein Öl abschied, das durch Ausschütteln mit Äther in diesen übergeführt wurde.³

¹ L. c., 27, 1215.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 27, 58.

³ In der ausgeschüttelten Flüssigkeit ist die Hälfte des angewandten Hydrazins als Chlorhydrat enthalten und kann natürlich leicht als Benzalazin wiedergewonnen werden.

Beim langsamen Verdunsten der Ätherlösung schieden sich lange gezähnte Nadeln und Spieße von schwach gelblich-brauner Farbe aus, die zu größeren Rosetten zusammengelagert waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle wurde die Substanz analysenrein erhalten. Sie bildete darnach bis zu 1 *cm* lange, spröde, lebhaft glänzende Nadeln, die etwas gelblichweiß gefärbt waren. Wird die Substanz mit Wasser erwärmt, so schmilzt sie zunächst zu einem Öle, das sich später beim Kochen vollständig löst. Die Substanz ist außerdem in Aceton und warmem Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Äther, sehr wenig in Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 92°. Die Analyse zeigte, daß in der Tat die gesuchte Aminorhodaninsäure vorlag, welche nach dem Schema:



entstanden ist.

Zur Analyse wurden Präparate verschiedener Darstellung benützt. Die Ausbeute an reiner Säure ließ übrigens zu wünschen übrig, da kaum 30%, oft aber auch weniger von der berechneten Menge erhalten wurden.

Analyse:

- I. 0·2062 *g* Substanz gaben 0·1853 *g* CO₂ und 0·01515 *g* H₂O.
- II. 0·190 *g* Substanz gaben 33·2 *cm*³ N bei 21° und 727 *mm* Druck, entsprechend 0·03612 *g* N.
- III. 0·1666 *g* Substanz gaben 0·5244 *g* BaSO₄, entsprechend 0·072 *g* S.
- IV. 0·2297 *g* Substanz gaben 39·6 *cm*³ N bei 20° und 734 *mm* Druck, entsprechend 0·04352 *g* N.
- V. 0·246 *g* Substanz gaben 0·2196 *g* CO₂ und 0·0616 *g* H₂O.
- VI. 0·139 *g* Substanz gaben 0·4387 *g* BaSO₄, entsprechend 0·0602 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_4ON_2S_2$	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C	24·29	24·51	—	—	—	24·35	—
H	2·72	2·80	—	—	—	2·80	—
N ₂	18·91	—	19·01	—	18·95	—	—
S ₂	43·28	—	—	43·22	—	—	43·33

Die ätherischen Mutterlaugen der Aminorhodaninsäure wurden zunächst vom Äther befreit und dem zurückbleibenden Öl durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung die reichlich vorhandene Thioglykolsäure entzogen, wobei das Öl kristallinisch erstarrte; dann wurde aus siedendem Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkristallisiert. Dadurch wurde ein neuer Körper in äußerst feinen, langen, seideglänzenden, kaffeinartigen Nadeln erhalten, der die Lösung pilzrasenartig erfüllte und abfiltriert einen lockeren Krystallfilz ergab. Der Schmelzpunkt lag bei 60°. Der Körper ist ziemlich veränderlich; als eine verdünnte Lösung durch Eindampfen auf dem Wasserbade konzentriert werden sollte, hinterblieb nur mehr ein amorpher, braun gefärbter Rückstand. Leider war die Substanzmenge zu gering, um ihre Natur feststellen zu können. Die Analyse führte zwar zu einer einfachen Formel, doch läßt sich aus dieser die Entstehungsweise der Substanz kaum erklären. Die untenstehende Formel muß übrigens mit aller Reserve gegeben werden, da die Übereinstimmung vielleicht nur eine zufällige war, um so mehr als nur ein Präparat einer einzigen Darstellung für die Analyse zur Verfügung stand.

Besonders erschwert wurde die Analyse dadurch, daß die Substanz bei der geringsten Reibung etc. ungemein elektrisch wird; eine Berührung mit dem Platinspatel genügt, ein Wegfliegen einzelner Teilchen zu veranlassen.

Analyse:

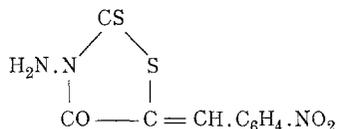
- I. 0·1872 g Substanz gaben 0·2555 g CO₂ und 0·0716 g H₂O.
- II. 0·1953 g Substanz gaben 15·8 cm³ N bei 23° und 738 mm Druck, entsprechend 0·0172 g N.
- III. 0·1739 g Substanz gaben 0·2366 g CO₂ und 0·0681 g H₂O.
- IV. 0·1752 g Substanz gaben 0·383 g BaSO₄, entsprechend 0·05259 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2S_3$	Gefunden			
		I	II	III	IV
C	37·23	37·22	—	37·10	—
H	4·38	4·28	—	4·38	—
N	8·69	—	8·81	—	—
S	29·84	—	—	—	30·02

Die Aminorhodaninsäure gibt ebenso leicht wie die anderen Rhodaninsäuren Aldehydkondensationsprodukte, von denen die folgenden dargestellt wurden.

β -*m*-Nitrobenzyliden- γ -Aminorhodaninsäure.



Aus Alkohol krystallisiert, bildet die Substanz ein gelbes, aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver, das beim Erhitzen im Kapillarröhrchen bei 170° erweicht, aber erst bei 175 bis 176° vollständig zu einer braunen Masse geschmolzen ist. Die Substanz ist außer in Alkohol in Chloroform ziemlich leicht löslich, weniger in Aceton, fast ganz unlöslich in Äther.

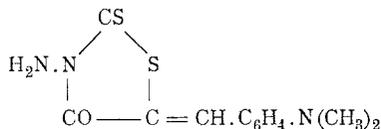
Analyse:

- I. 0·192 g Substanz lieferten, nach Dennstedt verbrannt, 0·3014 g CO₂, 0·0439 g H₂O und 0·315 g BaSO₄.
- II. 0·1847 g Substanz gaben 25 cm³ N bei 19° und 732 mm Druck, entsprechend 0·02766 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_7ON_3S_2$	Gefunden	
		I	II
C	42·67	42·81	—
H	2·51	2·56	—
N	14·95	—	14·98
S	22·80	22·53	—

β -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- γ -Aminorhodaninsäure.



Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt der Aminorhodaninsäure mit dem Dimethylaminobenzaldehyd stellt ein prächtig zinnoberrotes schweres Krystallpulver dar, das unter dem Mikroskope blattförmige Tafeln erkennen läßt. Auch bei diesem Produkt zeigt sich die blaue Oberflächenfarbe, die vielen Aldehydkondensationsprodukten dieser Gruppe eigen ist. Die Verbindung ist etwas löslich in Chloroform, sehr wenig in Aceton und Äther und wird auch vom siedenden Alkohol aufgenommen.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz schon von 200° an, ist aber erst bei 266° ganz geschmolzen.

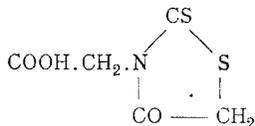
Analyse:

0·2056 g Substanz gaben 0·3891 g CO₂ und 0·0888 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₃ON₃S₂</u>	Gefunden
C	51·57	51·61
H	4·69	4·83

Rhodaninessigsäure.

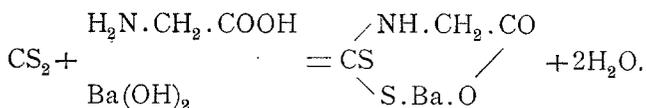


M. Siegfried hat vor kurzem¹ nachgewiesen, daß die Aminosäuren, aber auch Peptone und Eiweißkörper beim Zusammenbringen ihrer alkalischen Lösungen mit Kohlensäure die Salze der entsprechenden Carbaminsäure geben, welche Siegfried in Form ihrer Calciumsalze isolieren konnte.

¹ Zeitschrift für physiol. Chemie, 44, 85 bis 96; 46, 401 bis 414.

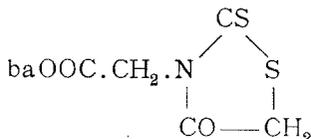
Es war daher in hohem Grade wahrscheinlich, daß die Aminosäuren unter dem Einflusse von Basen und Schwefelkohlenstoff die entsprechenden Dithiocarbaminsäuren bilden würden, welche bei der Umsetzung mit Monochloressigester in substituierte Rhodaninsäuren übergehen konnten. Der Versuch hat diese Annahmen vollauf bestätigt. Vorläufig wurde nur die mit Aminoessigsäure erhaltliche Rhodaninsäure näher untersucht.

Mischt man 2 g Glykokoll (1 Molekül) mit einer gesättigten Lösung von 8.4 g Barythydrat (1 Molekül) und 2 g (oder einem kleinen Überschuß) Schwefelkohlenstoff und setzt so viel Alkohol zu, daß sich der letztere zum Teile löst, so färbt sich die Flüssigkeit beim Schütteln bald gelb, indem offenbar das entsprechende dithiocarbaminsaure Salz entsteht:



Ohne weitere Versuche zur Isolierung dieses Salzes wurde nach einstündiger Einwirkung die berechnete Menge von chloressigsäurem Äthyl (3.2 g = 1 Molekül) zugesetzt und die Flüssigkeit am Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzem beginnen sich in der Flüssigkeit glänzende Blättchen auszuschleiden, die sich beim Erkalten noch vermehren. Dieselben stellen ein Barytsalz dar und werden nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle in Gestalt prächtiggelber, musivgoldartiger Blättchen erhalten. Manchmal resultierten auch grünlichgelbe Nadeln, anscheinend dann, wenn das Salz nicht genügend rein war.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellungen ergab die folgenden, auf die Formel eines rhodaninessigsäuren Bariums stimmenden Zahlen:



Analyse:

- I. 0·2274 g Substanz gaben 0·102 g BaSO₄, entsprechend 0·060 g Ba.
 II. 0·3345 g Substanz gaben 0·2818 g CO₂ und 0·0512 g H₂O.
 III. 0·242 g Substanz gaben 0·107 g BaSO₄, entsprechend 0·06297 g Ba.
 IV. 0·1705 g Substanz gaben 0·144 g CO₂ und 0·0275 g H₂O.
 V. 0·423 g Substanz gaben 21·4 cm³ N bei 20° und 730 mm Druck, entsprechend 0·02349 g N.
 VI. 0·212 g Substanz gaben, nach Piria-Schiff verbrannt, 0·3788 g BaSO₄, entsprechend 0·052 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₀H₈BaO₆N₂S₄</u>	Gefunden					
		I	II	III	IV	V	VI
C	23·18	—	22·97	—	23·03	—	—
H	1·56	—	1·71	—	1·80	—	—
Ba	26·54	26·38	—	26·02	—	—	—
N	5·41	—	—	—	—	5·55	—
S	24·77	—	—	—	—	—	24·53

Statt Barythydrat kann man sich zur Darstellung der Dithiocarbaminsäure auch der Kalilauge bedienen, wobei man den Vorteil hat, mit viel kleineren Flüssigkeitsmengen arbeiten zu können. Es werden Glykokoll, Ätzkali in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelkohlenstoff im richtigen Mengenverhältnis gemischt, etwas Alkohol zugesetzt und das Gemenge nach halbstündigem Schütteln mit Chloressigester erwärmt. Man erhält so eine gelbe Lösung des Kaliumsalzes der Rhodaninsäure. Gießt man die erwärmte Lösung in eine ebenfalls warme Lösung der äquivalenten Menge von Chlorbaryum ein, so erstarrt meist die ganze Flüssigkeit sofort zu einem Brei des oben beschriebenen Barytsalzes. Die Ausbeute schien in diesem Falle günstiger zu sein, doch war das erhaltene Barytsalz dunkler, mehr bräunlich gefärbt.

Zur Darstellung der freien Rhodaninessigsäure, wie man die dem Barytsalze zugrunde liegende Säure am besten benennen wird, wurde das Barytsalz fein zerrieben, in heißem Wasser aufgeschlemmt, mit der berechneten Menge *n*-Schwefelsäure das Baryum gefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat eingengt. Nach passender Konzentration krystallisieren beim Erkalten flache Nadeln oder Blättchen von bräunlicher Farbe

aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Verwendung von Tierkohle 1 *cm* lange, dünne und spröde Nadeln von schwach gelblichweißer Farbe ergeben. Diese Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, aber teilweise schon im Vakuum verloren geht, wobei die Nadeln trübe werden. Die krystallwasserfreie Säure schmilzt bei 145°, ihre Lösung reagiert sauer auf Lackmus.

Die Ausbeute an Säure ist nicht unbeträchtlich; mit Einrechnung der aus den Mutterlaugen erhältlichen, minder reinen Krystallisationen wurden aus 10 *g* Glykokoll 11·5 *g* der Säure erhalten.

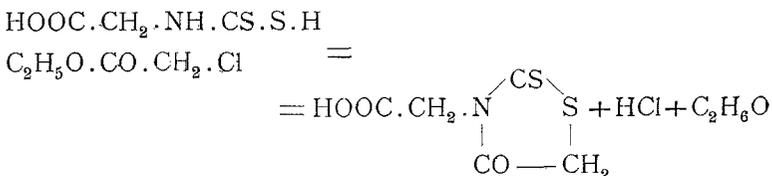
Analyse:

- I. 0·2473 *g* Substanz verloren 0·0215 *g* H₂O und gaben 0·2577 *g* CO₂ und 0·0523 *g* H₂O.
 II. 0·2208 *g* Substanz gaben 0·019 *g* H₂O und 13·8 *cm*³ N bei 17° und 722 *mm* Druck, entsprechend 0·01519 *g* N.
 III. 0·257 *g* trockener Substanz gaben 0·6254 *g* Ba SO₄, entsprechend 0·08587 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_2H_5O_3NS_2 + H_2O$	I	II	III
C	31·39	31·12	—	—
H	2·64	2·59	—	—
N	7·33	—	7·53	—
S	33·54	—	—	33·41
H ₂ O	8·61	8·69	8·61	—

Die Rhodaninessigsäure ist sehr leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, kaum, auch im krystallwasserfreiem Zustande, in Chloroform; sie zeichnet sich durch großes Krystallisationsvermögen aus, die Lösungen der reinen Säure krystallisieren bis auf den letzten Tropfen. Die Bildung der Säure aus der angenommenen Dithiocarbaminsäure erfolgt mithin nach der Gleichung:



Die Säure ist einbasisch und verbraucht genau 1 Äquivalent Alkali zur Neutralisation.

0·3187 g Substanz, in warmem Wasser gelöst, verbrauchten beim Titrieren unter Verwendung von Lackmus 16 cm^3 $\frac{1}{10}$ -Natronlauge, entsprechend 0·0368 g Na.

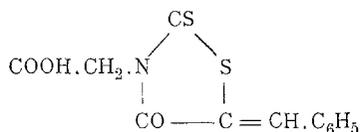
In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_4\text{NaO}_3\text{NS}_2$	Gefunden
Na	11·00	11·55

Die neutralisierte Lösung gibt mit Bleiacetat einen weißen flockigen, mit Kupfersulfat einen schmutziggrünen, mit Silbernitrat einen rostroten Niederschlag; die Fällungen zersetzen sich aber bald, die des Silbers unter Schwärzung.

Die Rhodaninessigsäure gibt wie andere Rhodaninsäure mit Aldehyden Kondensationsprodukte, die man durch Erhitzen äquimolekularer Mengen in Eisessig erhält; dabei hat sich ein Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat als von Vorteil erwiesen, weil sonst leicht ein Teil der Rhodaninsäure unangegriffen bleibt.

β -Benzylidenrhodaninessigsäure.



Die Einwirkungsflüssigkeit erstarrt beim Erkalten direkt zu einem aus Warzen bestehenden Krystallbrei; man saugt ab und krystallisiert den Rückstand am besten aus siedendem Eisessig um, da die Säure in anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther, selbst in der Wärme nur wenig löslich ist. Die Verbindung ist auch in siedendem Wasser etwas löslich, was übrigens allen bisher untersuchten Aldehydkondensationsprodukten der Rhodaninessigsäure eigentümlich ist.

Sie stellte $\frac{1}{2}$ cm lange, hochgelbe Nadeln vor, deren Schmelzpunkt bei 240° liegt; doch beginnt die Substanz sich schon um 200° zu zersetzen und zu sintern.

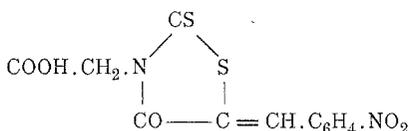
Analyse:

0·2096 g Substanz gaben 0·395 g CO₂ und 0·0641 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₉O₃NS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	51·58	51·39
H	3·25	3·42

β-*m*-Nitrobenzylidenrhodaninessigsäure.



Aus Eisessig krystallisiert der Körper in cadmiumgelben feinen Nadelchen, die in Aceton, Chloroform, Äther und siedendem Alkohol nur wenig löslich sind; dagegen kann der Körper aus heißem Wasser in kleiner Menge umkrystallisiert werden. Beim Erhitzen beginnt die Substanz sich von 200° an zu zersetzen und sich dunkler zu färben, ist aber erst bei 270 bis 280° geschmolzen.

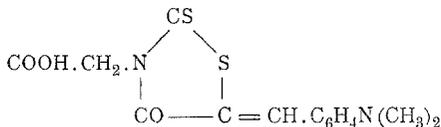
Analyse:

0·2263 g Substanz gaben 0·3667 g CO₂ und 0·0505 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₈O₃N₂S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	44·42	44·19
H	2·49	2·50

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzylidenrhodaninessigsäure.



Das Rohprodukt ist ein schweres rotes Pulver, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol dunkelrote, sehr kleine Blättchen mit stark grüner Oberflächenfarbe bildete, fast von

dem Aussehen des Murexids. Unter dem Mikroskop lassen sich tief orangerote Tafeln erkennen, welche von gekrümmten Kanten begrenzt sind und dadurch ein blattartiges Aussehen erhalten. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 235°; sie ist auch in Aceton sehr leicht löslich, weniger in Äther, noch schwerer in Chloroform, nicht unbeträchtlich in kochendem Wasser. Tierische Faserstoffe wurden durch dieselbe orange gefärbt.

Analyse:

0·175 g Substanz gaben 0·3555 g CO₂ und 0·0635 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₄H₁₄O₅N₂S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	52·13	54·25
H	4·38	4·38

Wie das Glykokoll scheinen auch andere Aminosäuren, so Alanin, Aminobenzoesäure etc., entsprechende Rhodaninsäuren zu liefern, doch sind die Produkte vielfach nicht krystallisierend; aus Asparagin wurde übrigens ein krystallisiertes Benzaldehydkondensationsprodukt erhalten, worüber später berichtet werden soll.

Es wurde auch versucht, aus den Produkten der Hydrolyse des Leims die Aminoessigsäure in Gestalt ihrer Rhodaninsäure abzuscheiden; dabei wurde auch eine Säure erhalten, die aber anscheinend mit ähnlichen, sich von anderen Aminosäuren ableitenden Rhodaninsäuren verunreinigt war. Witte-Pepton, in ähnlicher Weise wie Glykokoll behandelt, scheint ebenfalls analoge Produkte zu bilden, worüber noch Versuche im Gange sind.