

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(VIII. Mitteilung)

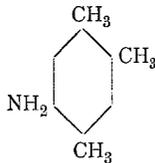
von

Ing. chem. **Ludwig Kaluza.**

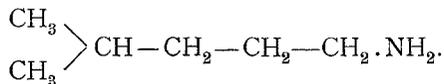
Aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Rudolf Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Oktober 1909.)

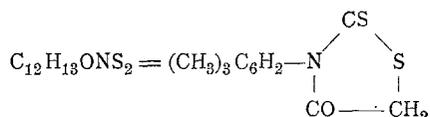
Zur Vervollständigung der Reihe der substituierten Rhodaninsäuren, welche in den früheren Abhandlungen beschrieben worden sind,¹ wurden noch zwei solche dargestellt; eine aus einer aromatischen Base, dem ψ -Cumidin mit der Stellung



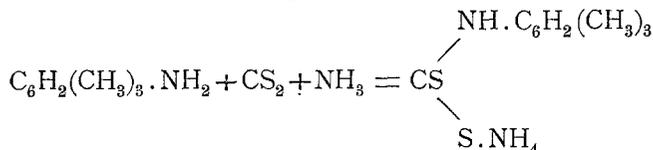
und eine aus dem aliphatischen Isohexylamin mit der Konstitution



¹ Monatshefte für Chemie, 24, 499; 25, 159; 26, 1191, 1209; 27, 1211, 1233; 29, 399.

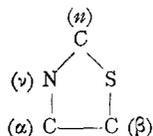
γ - ψ -Cumylrhodaninsäure¹

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf das Ammoniumsalz der Cumyldithiocarbaminsäure nach der Methode von Miolati und v. Braun.² Das ψ -cumyldithiocarbaminsäure Ammon wurde nach der Vorschrift von Heller und Bauer³ dargestellt durch Mischen der molekularen Mengen von feinzerriebenem ψ -Cumidin (Schmelzpunkt 64°), Schwefelkohlenstoff und wässrigem konzentrierten Ammoniak unter Zusatz von wenig Alkohol unter guter Kühlung; das Gemenge erwärmt sich zwar als Beweis der eingetretenen Reaktion, jedoch konnte das Carbat, welches nach der Gleichung:



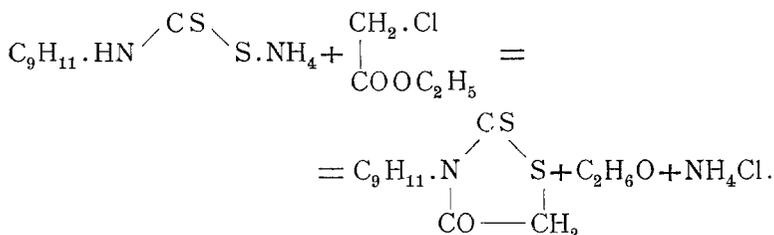
entstanden ist, in diesem Falle nicht als solches isoliert werden, da sich beim Erkalten keine Krystalle abschieden, sondern nur eine gelbe, ölige Flüssigkeit erhalten wurde; diese wurde deshalb direkt mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäureäthylester und ein wenig Alkohol versetzt, wobei die Reaktion sofort unter Erwärmen eintrat; durch Erhitzen am Wasserbad unter Rückfluß wurde dieselbe zu Ende geführt. Der Verlauf erfolgte wohl im wesentlichen nach dem Schema:

¹ Schema nach Hantzsch zur Bezeichnung der Substituenten:

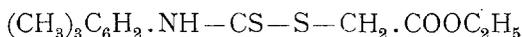


² Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 3387.

³ Journ. für prakt. Chemie, 65, 380.



Beim Verdünnen mit Wasser geht das gebildete Chlorammonium in Lösung, während sich ein gelbes Öl am Boden des Kolbens ausscheidet, welches in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Dieses Öl wurde in Äther aufgenommen und beim Verdunsten desselben schieden sich nach mehreren Tagen aus der dicklich gewordenen Flüssigkeit kurze, dicke, wasserhelle Prismen aus, welche drusenförmig zusammengesetzt waren. Dieselben sind äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°; dieser niedere Schmelzpunkt ließ vermuten, daß nicht die erwartete Rhodaninsäure, sondern der ihr entsprechende Ester mit offener Kette



vorlag, welcher um ein Molekül Alkohol mehr enthält als die entsprechende Rhodaninsäure und bei welchem die Ringschließung noch nicht eingetreten ist. Diesen Körper kann man ψ -Cumyldithiocarbaminessigsäureäthylester nennen.

Daß tatsächlich dieser Ester vorlag, geht aus der Verbrennung¹ hervor, welche mit der im Vakuum getrockneten, vorher noch umkrystallisierten Substanz ausgeführt wurde.

Analyse:

0·2131 g Substanz gaben 0·4407 g CO₂ und 0·1245 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}_2$	Gefunden
C	56·49	56·40
H	6·45	6·55

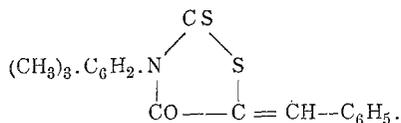
¹ Die Verbrennungen der im folgenden beschriebenen, schwefelhaltigen Körper wurden stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, indem die Substanz gleichzeitig im Schiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet wurde.

Diese Tatsache wird ferner dadurch bestätigt, daß mit dem vorliegenden Körper ein Rhodaninsäurekondensationsprodukt erhalten wurde; denn der Ester muß sich den bisherigen Erfahrungen an anderen ähnlichen Verbindungen gemäß, bei der Kondensation mit Aldehyden wie die Rhodaninsäure selbst verhalten. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Ester und Piperonal mit Eisessig wurde das weiter unten beschriebene Kondensationsprodukt in gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 188° erhalten.

Es ist nicht gelungen, die ψ -Cumylrhodaninsäure selbst zu fassen, denn das erhaltene Öl war nicht zur Krystallisation zu bringen. Daß aber die zu erwartende ψ -Cumylrhodaninsäure tatsächlich in dem Öl vorlag, geht aus den weiter unten mitgeteilten Analysen der dargestellten Kondensationsprodukte hervor.

Von den nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukten, die stets durch Erhitzen der Komponenten mit Eisessig erhalten wurden, konnte manche erst nach längerer Zeit zur Krystallisation gebracht werden; so wurde z. B. das mit Dimethylamidobenzaldehyd erst nach etwa 2 Monaten krystallinisch und in zwei Fällen, nämlich beim Zimtaldehyd und Furfurol wurde überhaupt ein nicht krystallisierender Sirup erhalten.

β -Benzyliden- γ - ψ -Cumylrhodaninsäure



Wird die ölige ψ -Cumylrhodaninsäure mit der einem Molekül entsprechenden Menge Benzaldehyd und etwas Eisessig durch etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, so bildet sich ein zitronengelbes Öl, welches nach Abdampfen des Eisessigs und Verreiben mit Alkohol krystallinisch erstarrte. Dieser Krystallbrei wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet dann einen lockeren Filz zitronengelber, nadel-förmiger Kryställchen; der Körper ist in Äther und Aceton leicht löslich, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Petroläther schwer löslich und schmilzt bei 127°.

Diese Benzylidencumylrhodaninsäure wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

- I. 0·1210 *g* Substanz gaben 0·2976 *g* CO₂ und 0·0564 *g* H₂O, entsprechend 0·0812 *g* C und 0·0063 *g* H.
 II. 0·2261 *g* Substanz gaben 9·05 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 728·5 *mm*. Barometerstand, entsprechend 0·00981 *g* N.
 III. 0·1921 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·2657 *g* Bariumsulfat, entsprechend 0·0365 *g* S.

In 100 Teilen:

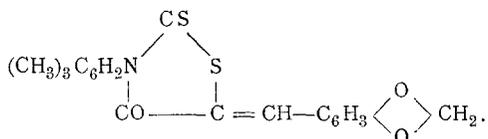
	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₉ H ₁₇ ONS ₂		I	II	III
C ₁₉	228·00	67·19	67·08	—	—
H ₁₇	17·17	5·06	5·22	—	—
O	16·00	4·72	—	—	—
N	14·04	4·14	—	4·34	—
S ₂	64·12	18·89	—	—	18·99
Mol.-Gew. ...	339·33	100·00			

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

Lösungsmittel: Benzol, Siedepunkt 79°, *K* = 26·7.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
29·84 <i>g</i>	0·5904 <i>g</i>	0·16	330·1	339·3

β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-ν-ψ-Cumylrhodaninsäure



Durch Kondensation mit Piperonal erhalten, bildet die Verbindung ein chromgelbes, grobkristallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskop kurze, prismenartige Nadelchen erkennen.

läßt. Der Körper wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und ist weiters in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig und Petroläther sehr schwer löslich; er schmilzt bei 188°.

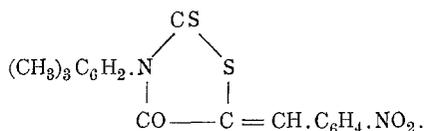
Analyse:

0·1377 g Substanz gaben 0·3154 g CO₂ und 0·0564 g H₂O, entsprechend 0·086 g C und 0·0063 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₇ O ₃ NS ₂	Gefunden
C	62·61	62·47
H	4·48	4·59

β-*m*-Nitrobenzyliden-γ-ψ-Cumylrhodaninsäure



Durch Kondensation der öligen Cumylrhodaninsäure mit der entsprechenden Menge *m*-Nitrobenzaldehyd erhalten, stellt diese Substanz, aus Aceton umkrystallisiert, ein äußerst feinkrystallinisches, schwefelgelbes Pulver dar, welches in Alkohol und Äther sehr schwer, in Chloroform und Benzol leicht, in Eisessig fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 224°.

Analyse:

0·1175 g Substanz gaben 0·2545 g CO₂ und 0·0463 g H₂O, entsprechend 0·0694 g C und 0·0052 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₆ N ₂ S ₂ O ₃	Gefunden
C	59·33	59·08
H	4·20	4·41

β -*p*-Nitrobenzyliden- γ - ϕ -Cumylrhodaninsäure.

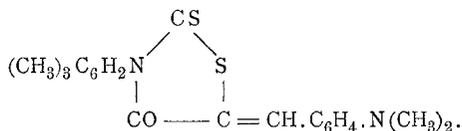
Dieser Körper, aus der Rhodaninsäure und *p*-Nitrobenzaldehyd erhalten, ist ebenfalls wie die vorhin erwähnte *m*-Verbindung ein fein krystallinisches, etwas dunkler gelbes Pulver, welches sich beim Erhitzen auf 190° bräunt, von 200° an langsam zusammensintert, bis es bei 230° endlich schmilzt. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der *m*-Verbindung.

Analyse:

0·1288 *g* Substanz gaben 0·2793 *g* CO₂ und 0·0505 *g* H₂O, entsprechend 0·0762 *g* C und 0·00566 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₉H₁₆N₂S₂O₃</u>	<u>Gefunden</u>
C	59·33	59·14
H	4·20	4·39

 β -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- γ - ϕ -Cumylrhodaninsäure

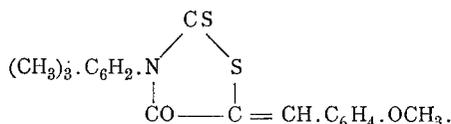
Das Einwirkungsprodukt der Komponenten bildet nach dem Verdampfen des Eisessigs einen dunkelroten Sirup, welcher erst nach etwa zwei Monate langem Stehen krystallinisch wurde; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden teils prächtige, blutrote, dicke Nadelchen, teils (bei rascherer Abkühlung) ein etwas dunkler gefärbtes, grobkrystallinisches Pulver erhalten; der Schmelzpunkt liegt bei 192°. Die alkoholische Lösung ist in verdünntem Zustande tief chromgelb, in konzentriertem blutrot gefärbt; außerdem ist der Körper noch in Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Petroläther und Eisessig schwer löslich.

Analyse:

0·1233 *g* Substanz gaben 0·2980 *g* CO₂ und 0·0646 *g* H₂O, entsprechend 0·0813 *g* C und 0·0072 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{21}H_{22}ON_2S_2$	Gefunden
C	65·92	65·91
H	5·81	5·87

 β -*p*-Methoxybenzyliden- ν - ψ -Cumylrhodaninsäure

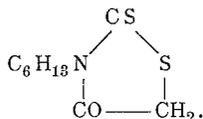
Der durch Kondensation mit Anisaldehyd gewonnene Körper stellt feine, glänzende, chromgelbe Schüppchen dar, welche unter dem Mikroskop abgeplattete, aneinandergereihte Prismen erkennen ließen. Die aus heißem Alkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt glatt bei 174° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, in Petroläther und Eisessig sehr schwer löslich.

Analyse:

0·1400 g Substanz gaben 0·3331 g CO₂ und 0·0645 g H₂O, entsprechend 0·0908 g C und 0·0072 g H.

In 100 Teilen:

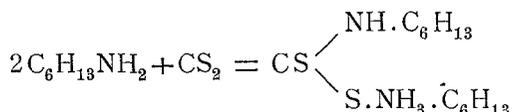
	Berechnet für $C_{20}H_{19}O_2NS_2$	Gefunden
C	64·97	64·85
H	5·19	5·16

 ν -Isohexylrhodaninsäure

Das Ausgangsmaterial für dieselbe bildete das Isohexylamin, (CH₃)₂CH(CH₂)₃NH₂, oder 5-Amino-2-Methylpentan, eine widerlich lauchartig riechende Flüssigkeit, welche bei 122 bis 124° siedet. Die Reinheit des Ausgangsmaterials (bezogen von Kahlbaum) wurde durch den konstanten Siedepunkt, den es bei der fraktionierten Destillation aufwies, überprüft.

Auch hier erfolgt die Darstellung der betreffenden Rhodaninsäure nach der Methode von Miolati und v. Braun, indem zunächst das bisher noch unbekannte entsprechende Carbamat, das isohexyldithiocarbaminsäure Isohexylamin, dargestellt wurde; dasselbe wurde auch isoliert.

Gemäß den nach der Gleichung



verlangten Mengen wurde das Isohexylamin (2 Moleküle) mit etwas absolutem Äther vermischt, in ein mit Rückflußkühler versehenes Kölbchen gebracht und die einem Molekül entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff langsam hinzutropfen gelassen, indem gleichzeitig für gute Kühlung Sorge getragen wurde; die Reaktion findet unter ziemlicher Erwärmung statt und alsbald erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure einige Stunden getrocknet wurde; das so erhaltene Carbamat bildete eine schneeweiße, krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskop aus regelmäßigen prismatischen Krystallen bestand, die bei 85° schmolzen. In Äther ist die Substanz bedeutend schwerer löslich als in Alkohol.

Dieses Carbamat ergab bei der Analyse nachstehende Werte:

- I. 0·1871 g Substanz gaben 0·384 g CO₂ und 0·1825 g H₂O, entsprechend 0·1047 g C und 0·0205 g H.
- II. 0·1711 g Substanz gaben 0·3479 g CO₂ und 0·1670 g H₂O, entsprechend 0·0949 g C und 0·0187 g H.

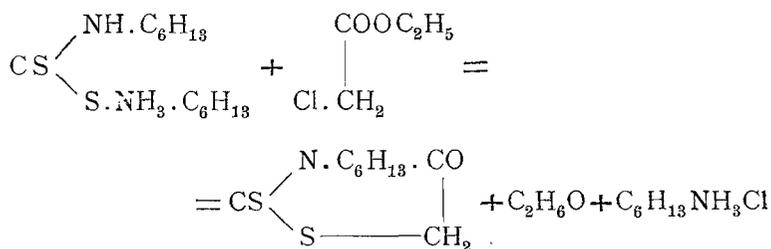
In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₁₃H₃₀N₂S₂</u>	I	II
C	55·66	55·96	55·46
H	10·88	10·96	10·93

Das Carbamat wurde nun mit der entsprechenden Menge (1 Molekül) Monochloressigsäureäthylester und etwas Alkohol

versetzt und im Wasserbad unter Rückfluß erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird nach und nach eine ganz klare und zitronengelb gefärbte Flüssigkeit; nach halbstündigem Erhitzen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich die Flüssigkeit milchig trübte und sich am Boden ein zitronengelbes Öl abschied. Dieses wurde nach wiederholtem Waschen mit Wasser in Äther aufgenommen und bildete nach dem Verdunsten desselben einen hellgelben Sirup, welcher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Es wurde deshalb versucht, die ν -Isohexylrhodaninsäure, welche wahrscheinlich gebildet nach dem Schema



in diesem Sirup enthalten war, durch Destillieren im Vakuum zu isolieren.

Dazu wurde die ätherische Lösung des die Säure enthaltenden Öles zunächst durch Chlorcalcium getrocknet, filtriert, vom Äther befreit und dann der Destillation im Vakuum aus dem Ölbad unterworfen.

Die erste Fraktion, welche bei 100° unter einem Druck von $10 \cdot 5$ bis $11 \cdot 0$ mm übergang, betrug nur wenige Tropfen schwach gelb gefärbter Flüssigkeit; dann stieg das Thermometer rasch auf 199 bis 200° , bei welcher Temperatur die Hauptmasse übergang; bei 208° wurde die Destillation abgebrochen. Das in der Vorlage bei 199 bis 200° aufgefangene Destillat war ein vollkommen klares, ziemlich leicht flüssiges, hellgelbes Öl von schwachem, eigentümlichem Geruch. Im Destillierkölbchen verblieb ein geringer, dunkelroter, schmieriger Rückstand. Das abdestillierte Öl wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und, als Gewichtskonstanz erhalten worden war, der Analyse unterworfen. Diese lieferte Werte, welche zur Formel einer Isohexylrhodaninsäure stimmen.

Analyse:

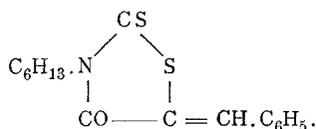
0·1900 *g* Substanz gaben 0·3455 *g* CO₂ und 0·1211 *g* H₂O, entsprechend 0·0943 *g* C und 0·0136 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₉ H ₁₅ ONS ₂	Gefunden
C	49·70	49·59
H	6·97	7·14

Die mit der Isohexylrhodaninsäure nach der bereits angegebenen Methode dargestellten, im nachstehenden beschriebenen Kondensationsprodukte scheiden sich bei der Kondensation zunächst als satt gefärbtes Öl ab, während der darüberstehende Eisessig gar nicht oder nur schwach gefärbt erscheint. Durch Abkühlen unter der Brause oder Verreiben mit Alkohol werden sie leicht krystallinisch und, aus Alkohol umkrystallisiert, bilden die Kondensationsprodukte prächtige, teils nadelartige, teils schüppchenartige Krystalle. Die Kondensationsprodukte dieser Rhodaninsäure mit *o*-Nitrobenzaldehyd und mit Furfurol konnten nicht krystallisiert erhalten werden und mußte deshalb auf eine Analyse dieser Verbindungen verzichtet werden.

β-Benzyliden-γ-Isohexylrhodaninsäure



Das durch Kondensation mit Benzaldehyd erhaltene Produkt bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, einen lockeren Filz von prächtigen, hellgelben bis zu 3 *cm* langen Nadeln mit schönem Seidenglanz. Der Körper ist in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwerer in Petroläther und am schwersten in Eisessig. Schmelzpunkt 87°.

Analyse:

- I. 0·1793 *g* Substanz gaben 0·4122 *g* CO₂ und 0·1022 *g* H₂O, entsprechend 0·1124 *g* C und 0·0115 *g* H.
 II. 0·2911 *g* Substanz gaben 12·6 *cm*³ Stickstoff bei 19·0° und 732 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·01389 *g* N.
 III. 0·1750 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·2696 *g* BaSO₄, entsprechend 0·03702 *g* S.

In 100 Teilen:

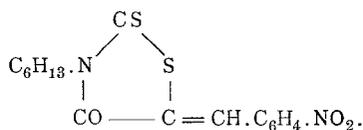
	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₆ H ₁₉ NS ₂		I	II	III
C ₁₆	192·00	62·88	62·69	—	—
H ₁₉	19·19	6·28	6·41	—	—
O	16·00	5·24	—	—	—
N	14·04	4·60	—	4·77	—
S ₂	64·12	21·00	—	—	21·15
Mol.-Gew. ...	305·35	100·00			

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

Lösungsmittel: Benzol, Siedepunkt 79°, *K* = 26·7.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungs- mittels	der Substanz		gefunden	berechnet
30·5 <i>g</i>	0·8711 <i>g</i>	0·27	232·4	305·35

β-*m*-Nitrobenzyliden-γ-Isohexylrhodaninsäure



Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz hellgelbe, fettglänzende Schüppchen, welche bei 166 bis 167° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und unlöslich in Eisessig; in den anderen Lösungsmitteln ist er mehr oder weniger schwer löslich.

Analyse:

0·2104 g Substanz gaben 0·4200 g CO₂ und 0·0988 g H₂O, entsprechend 0·1145 g C und 0·0111 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₈O₃N₂S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	54·79	54·54
H	5·19	5·26

β-p-Nitrobenzyliden-γ-Isohexylrhodaninsäure.

Dieser Körper bildet ein bräunlichgelbes, äußerst feinkrystallinisches Pulver, welches auch in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich, in Eisessig unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 130 bis 131°.

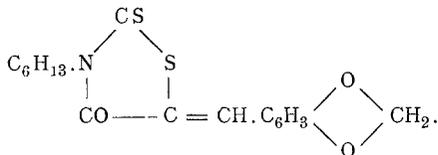
Analyse:

0·1800 g Substanz gaben 0·3601 g CO₂ und 0·0869 g H₂O, entsprechend 0·0982 g C und 0·0097 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₈O₃N₂S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	54·79	54·56
H	5·19	5·40

β-Methylen-3, 4-Dioxybenzyliden-γ-Isohexylrhodaninsäure



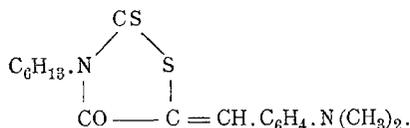
Wird aus Isohexylrhodaninsäure und Piperonal als goldgelbes Öl erhalten, welches leicht erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol goldgelbe, prächtig glänzende Nadeln bildet, die eine blaue Oberflächenfarbe aufweisen. Mit Ausnahme von Petroläther und Eisessig ist die Substanz in den anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

Analyse:

0·1316 g Substanz gaben 0·2820 g CO₂ und 0·0650 g H₂O, entsprechend 0·0769 g C und 0·0073 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₉ O ₃ NS ₂	Gefunden
C	58·39	58·42
H	5·49	5·52

β-Dimethyl-p-Aminobenzyliden-γ-Isohexylrhodaninsäure

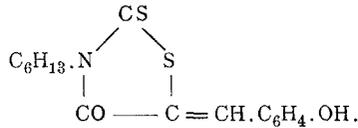
Das bei der Kondensation erhaltene dunkelrote Öl erstarrt beim Abkühlen zu einer zinnoberroten Masse, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Der Körper bildet einen dichten Filz von neuroten Nadelchen, welche Seidenglanz und blaue Oberflächenfarbe aufweisen. Der alkoholischen Lösung erteilt die Substanz je nach der Konzentration sattchromgelbe bis blutrote Färbung. Der Körper ist in Petroläther und Eisessig sehr schwer, in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Analyse:

0·1069 g Substanz gaben 0·2425 g CO₂ und 0·0686 g H₂O, entsprechend 0·0661 g C und 0·0077 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₈ H ₂₄ ON ₂ S ₂	Gefunden
C	61·99	61·86
H	6·96	7·19

β -o-Oxybenzyliden- γ -Isohexylrhodaninsäure

Dieses Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd bildete anfangs ein chromgelbes, in Eisessig beinahe unlösliches Öl, welches erst nach längerer Zeit krystallinisch wurde; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es einen Filz aus orange-gelb gefärbten Nadelchen, welche sich unter dem Mikroskop als derbe, ziemlich kurze Nadeln erkennen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 172°. Der Körper ist in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, schwerer in Petroläther, am schwersten in Eisessig. Mit Lauge versetzt, färben sich die Krystalle blutrot infolge der Bildung des Natriumsalzes, welches sich in Alkohol mit ebensolcher Farbe löst; Ammoniak löst die Substanz ebenfalls mit blutroter Farbe, auf Zusatz von Säure tritt Farbumschlag in Gelb ein und der ursprüngliche Körper scheidet sich scheinbar unverändert in feinen Krystallnadeln ab.

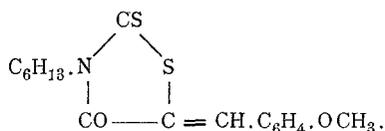
Die Oxybenzylidenisohexylrhodaninsäure hat wie die anderen hydroxylhaltigen Aldehydkondensationsprodukte Farbstoffcharakter. Wolle und Seide werden hellgelb gefärbt. Besonders stark ausgeprägt ist das Färbevermögen des Dimethylaminobenzaldehydkondensationsproduktes, welches auch das einzige Kondensationsprodukt von roter Farbe ist.

Analyse:

0·1531 g Substanz gaben 0·3352 g CO₂ und 0·0834 g H₂O, entsprechend 0·0914 g C und 0·00935 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}_2$	Gefunden
C	59·75	59·70
H	5·97	6·10

β -*p*-Methoxybenzyliden- γ -Isohexylrhodaninsäure

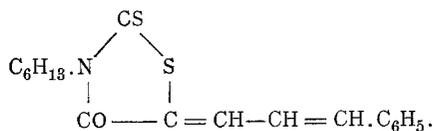
Bei der Kondensation von Isohexylrhodaninsäure und Anisaldehyd entsteht zunächst ein hellgelbes Öl, welches nach Verdampfen des Eisessigs und Verreiben mit Alkohol kristallinisch wurde. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper bildet einen losen Krystallfilz aus bis zu 1 *cm* langen Nadelchen von chromgelber Farbe mit prächtigem Seidenglanz. Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, in Eisessig und Petroläther sehr schwer löslich und schmilzt bei 85°.

Analyse:

0·1741 *g* Substanz gaben 0·3876 *g* CO₂ und 0·1012 *g* H₂O, entsprechend 0·1057 *g* C und 0·01134 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₇H₂₁O₂NS₂</u>	Gefunden
C	60·83	60·75
H	6·32	6·51

 β -Cinnamylen- γ -Isohexylrhodaninsäure

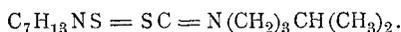
Auch bei der Kondensation mit Zimtaldehyd erfolgte das Krystallinischwerden des erhaltenen braunen Öles erst nach Abdampfen des Eisessigs und durch Verreiben mit Alkohol. Die Substanz bildet gelbe Schüppchen ungefähr vom Aussehen des Mussivgoldes, nur mit bedeutend stärkerem Glanz; unter dem Mikroskop lassen sich diese Schüppchen als regelmäßige Täfelchen von rechteckiger Gestalt erkennen. Der Körper schmilzt zwischen 129 bis 131°, indem er zuvor ein wenig sintert; in Eisessig ist er sehr schwer, in den übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse:

0·1140 g Substanz gaben 0·2716 g CO₂ und 0·0668 g H₂O, entsprechend 0·0741 g C und 0·0075 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₈H₂₁ONS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	65·18	64·98
H	6·40	6·57

Isohexylsenföl

In der V. Mitteilung¹ wurde von Andreasch über die Einwirkung von Chlorameisensäureester auf Phenylthiocarbamat und seine Homologen berichtet; dabei entsteht neben Salmiak und Kohlenoxysulfid Phenylsenföl, beziehungsweise seine Homologen. Die erhaltenen Senföle waren jedoch durch infolge von Nebenreaktionen entstandene Produkte verunreinigt und konnten trotz vieler Mühe von diesen nicht vollständig befreit werden.

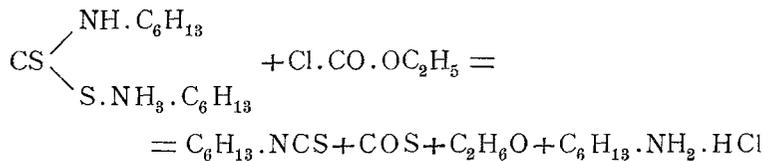
In der von Andreasch beschriebenen Weise wurde auch Chlorkohlensäureäthylester auf das isohexyldithiocarbaminsaure Isohexylamin einwirken gelassen. Dazu wurde das frisch dargestellte Carbamat fein zerrieben, mit etwas Alkohol angeschwemmt und hierzu durch einen Tropftrichter die einem Molekül entsprechende Menge von Chlorameisensäureäthylester langsam unter guter Kühlung hinzutropfen gelassen. Das Carbamat löst sich nach und nach ganz auf und es entsteht eine gelbliche klare Flüssigkeit. Während der Reaktion zeigt sich ziemlich starke Erwärmung und infolge des entstehenden Kohlenoxysulfids tritt eine starke Gasentwicklung auf. Nachdem das Reaktionsgemisch sich vollständig geklärt hat, wurde das Wasserbad langsam zum Sieden erhitzt, wobei die Gasentwicklung in starkes Schäumen überging und so die Reaktion zu Ende geführt. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich das Senföl als hellgelbes Öl am Boden ausschied. Dasselbe

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 1211.

wurde in Äther aufgenommen, im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt, filtriert, durch Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und das Öl im Vakuum destilliert. Es begann bei 115° zu destillieren und bei 120 bis 121° und 18 mm Druck trat gleichmäßige Destillation ein. Bei gewöhnlichem Drucke der Destillation unterworfen, siedete es konstant bei 208 bis 209°, anscheinend ohne Zersetzung.

Das erhaltene Isohexylsenföl ist eine schwach gelb gefärbte, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche, der gleichzeitig an Senföle und an *Pelargonium* erinnert.

Bei den angestellten Versuchen konnte eine Verunreinigung des Öles durch die Bildung von Nebenprodukten nicht wahrgenommen werden; die Analyse des im Vakuum destillierten Öles lieferte die untenstehenden Resultate; infolgedessen scheint in diesem Falle die Reaktion frei von Nebenvorgängen streng nach dem Schema



verlaufen zu sein.

Analyse:

- I. 0·4721 g Substanz gaben 1·0118 g CO₂ und 0·3790 g H₂O, entsprechend 0·2759 g C und 0·0425 g H.
- II. 0·4360 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·7160 g BaSO₄, entsprechend 0·0983 g S.

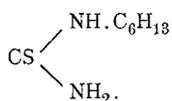
In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₇H₁₃NS</u>	I	II
C	58·65	58·45	—
H	9·16	9·00	—
S	22·38	—	22·56

Aus 25 g Hexylamin wurden 14 g Senföl erhalten; was, da nur die halbe Menge Hexylamin in Senföl umgewandelt wird, einer Ausbeute von 80% der Theorie entspricht. Aus den

Mutterlaugen von der Darstellung des Senföles kann natürlich die Hälfte des in Arbeit genommenen Hexylamins leicht zurückgewonnen werden.

Isohexylthioharnstoff



Durch Behandeln des Senföles mit Ammoniak und Alkohol in gelinder Wärme wurde der Monoisohexylthioharnstoff beim Einengen der Flüssigkeit zunächst als Öl erhalten, das jedoch bald erstarrte und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde; der Harnstoff bildet fettglänzende, weiße Schüppchen, die unter dem Mikroskop äußerst dünne Täfelchen von rechteckigem Umriss darstellen, welche bei 62° schmelzen. Lebhaft erinnert sein Aussehen an das des Cholestrophans. Er ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol.

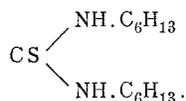
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

0·1474 g Substanz gaben 0·2830 g CO_2 und 0·1352 g H_2O , entsprechend 0·0772 g C und 0·0152 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	Gefunden
C	52·40	52·25
H	10·08	10·27

Diisohexylthioharnstoff



Wurde durch gelindes Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Hexylsenföles mit Isohexylamin erhalten und schied sich zunächst als Öl aus, welches alsbald erstarrte. Der Diisohexylthioharnstoff, in Wasser beinahe unlöslich, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet so silber-

glänzende, weiße Schüppchen, welche unter dem Mikroskop äußerst dünne, rhombische Täfelchen erkennen ließen. Der Diisohexylthioharnstoff ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Eisessig sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 46°.

Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum getrocknet.

0·2021 g Substanz gaben 0·4723 g CO₂ und 0·2117 g H₂O, entsprechend 0·1288 g C und 0·0237 g H.

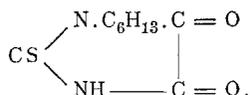
In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₃ H ₂₈ N ₂ S	Gefunden
C	63·82	63·73
H	11·57	11·74

Aus den beiden Harnstoffen wurden nach der Synthese von Maly¹ die entsprechend substituierten Thioparabansäuren dargestellt und diese durch Entschwefeln mittels Silbernitrat in die diesbezüglichen Parabansäuren verwandelt.

Diese Synthese beruht darauf, daß mono- oder symmetrisch dialkylierte Thioharnstoffe beim Behandeln mit Cyangas dieses addieren und Körper bilden, welche beim Behandeln mit Salzsäure unter Ammoniakabspaltung in Thioparabansäuren übergehen. Letztere tauschen bei Behandlung mit Silbernitrat ihr Schwefelatom gegen Sauerstoff aus und liefern die entsprechenden Parabansäuren.

Monoisohexylthioparabansäure



Dazu wurde der einfache Isohexylharnstoff in Alkohol gelöst und in diese gutgekühlte Lösung Cyangas eingeleitet, welches durch Erhitzen von Cyanquecksilber erhalten wurde.

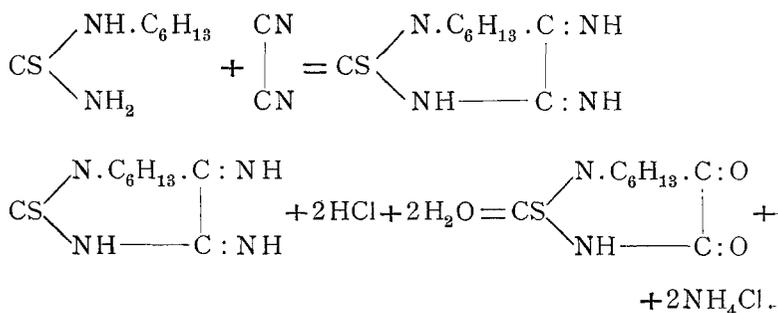
¹ Zeitschrift für Chemie, 1869, 260 — Vgl. auch Andreasch, Monatshefte für Chemie, 2, 276.

Das Cyangas wird rasch absorbiert und die Lösung färbt sich immer dunkler, bis sie schließlich ganz dunkelrotbraun wird und undurchsichtig infolge der Ausscheidung von gelben, kleinen Krystallflitterchen, welche wohl das Cyanid gewesen sein dürften. Die Flüssigkeit wurde nach einigem Stehen mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbade langsam eingedampft. Es verbleibt ein rotbrauner, öliger Rückstand, durchsetzt mit Salmiakkrystallen. Dieser wurde in Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit einigemal mit Äther ausgeschüttelt. Beim Ausschütteln mit Äther wurde auch hier, besonders bei den späteren Ausschüttelungen, eine intensive, blaue Fluoreszenz bemerkt, auf welche Andreasch bei den methylierten Parabansäuren hingewiesen hat und welche vielleicht auf Gegenwart von Azulminsäure zurückzuführen ist. Die blutrot gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach Abdestillieren des Äthers einen rotbraunen, krystallinischen Rückstand, welcher aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde; die so erhaltene Hexylsulfo-parabansäure bildet hellgelbe, feine Schüppchen, welche unter dem Mikroskop als äußerst dünne Täfelchen erscheinen. In Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind dieselben schwer löslich, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die wässrige Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei 110°.

Die Ausbeute betrug etwa 70% der von der Theorie geforderten Menge. In der ausgeschüttelten wässrigen Lösung konnte Salmiak leicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion vollzieht sich nach folgenden Gleichungen:



Analyse:

- I. 0·1424 g Substanz gaben 0·2626 g CO₂ und 0·0841 g H₂O, entsprechend 0·0716 g C und 0·0094 g H.
- II. 0·1812 g Substanz gaben 22·10 cm³ Stickstoff bei 20° und 723·8 mm Barometerstand, entsprechend 0·02394 g N.
- III. 0·1833 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·2004 g BaSO₄, entsprechend 0·0275 g S.

In 100 Teilen:

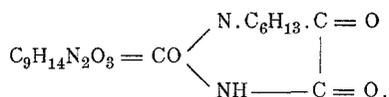
	Berechnet für		Gefunden		
	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ S		I	II	III
C ₉	108	50·40	50·28	—	—
H ₁₄	14·14	6·59	6·66	—	—
N ₂	28·08	13·10	—	13·21	—
O ₂	32	14·97	—	—	—
S	32·06	14·94	—	—	15·02
Mol.-Gew. ...	214·28	100·00			

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

Lösungsmittel: Benzol, Siedepunkt 79°, $K = 26·7$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
34·80 g	0·2710 g	0·106°	197	214

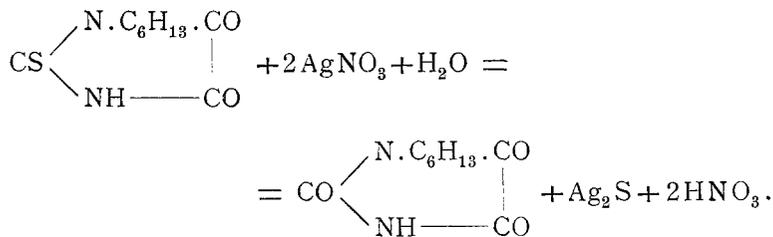
Monoisohexylparabansäure



Das Entschwefeln mit der berechneten Menge Silbernitrat wurde teils in alkoholischer, teils in wässriger Lösung vor-

genommen und verlief in beiden Fällen gleich gut. Beim Zusammengießen der Lösungen entsteht zunächst ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade nach und nach bräunt und zum Schlusse schwarz wird. Sobald sich das gebildete Schwefelsilber klar abgesetzt hatte und eine Probe der Flüssigkeit einen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkten Filtrierpapierstreifen nicht mehr schwärzte, wurde Schwefelwasserstoff in die Flüssigkeit eingeleitet, um den geringen Silberüberschuß zur Ausfällung zu bringen. Das Filtrat wurde am schwach erhitzten Wasserbade vorsichtig eingeeengt. Die Lösung des teilweise krystallinischen Rückstandes wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge verdunsten gelassen. Die Isohexylparabansäure schied sich dabei zunächst als ein gelblichweißes Öl aus, welches jedoch bald fest wurde; sie wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildete einen losen Filz von langen, schneeweißen, flachen Nadelchen von seidenartigem Glanze; unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestreckte, flache, rechteckige Täfelchen. Der Körper schmilzt bei 76° und ist in Petroläther und Schwefelkohlenstoff schwer, in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, namentlich in Äther, Alkohol und Eisessig.

Die Entschwefelung erfolgt nach der Gleichung:



Analyse:

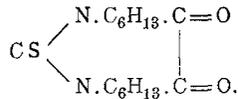
- I. $0 \cdot 1271 \text{ g}$ der im Vakuum getrockneten Substanz gaben $0 \cdot 2535 \text{ g CO}_2$ und $0 \cdot 0817 \text{ g H}_2\text{O}$, entsprechend $0 \cdot 0691 \text{ g C}$ und $0 \cdot 0092 \text{ g H}$.
- II. $0 \cdot 1578 \text{ g}$ Substanz gaben $20 \cdot 39 \text{ cm}^3$ Stickstoff bei $19 \cdot 0^{\circ}$ und $732 \cdot 8 \text{ mm}$ Barometerstand, entsprechend $0 \cdot 02232 \text{ g N}$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃		I	II
C ₉	108	54·48	54·39	—
H ₁₄	14·14	7·13	7·20	—
N ₂	28·08	14·17	—	14·15
O ₃	48	24·22	—	—
Mol.-Gew. ...	198·22	100·00		

Die Ausbeute kam fast der theoretischen gleich.

Diisohexylthioparanbansäure



Die Darstellung erfolgte in derselben Weise wie bei der vorstehend beschriebenen Verbindung. Beim Einleiten des Cyangases konnte eine Abscheidung eines Cyanids nicht bemerkt werden, wahrscheinlich ist der entsprechende Körper hier viel leichter löslich. Die Thioparanbansäure wurde nach dem Abdestillieren des Äthers zunächst als rotbrauner Sirup erhalten, welcher in Äther, Alkohol, Petroläther, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Eisessig und kochend heißem Wasser nur schwer löslich war. Nach längerer Zeit schieden sich aus diesem Sirup 2 bis 3 *cm* lange, flach nadelförmige, zitronengelbe Krystalle ab, welche abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen, die Diisohexylthioparanbansäure in reinem Zustande vorstellten, deren Schmelzpunkt bei 40° lag.

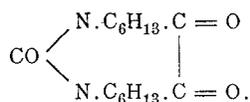
Analyse:

- I. 0·1282 *g* Substanz im Vakuumexsikkator über konzentrierter H₂SO₄ getrocknet, gaben 0·2833 *g* CO₂ und 0·1024 *g* H₂O, entsprechend 0·0773 *g* C und 0·0115 *g* H.
- II. 0·1756 *g* Substanz gaben 15·4 *cm*³ Stickstoff bei 20·0° und 732·3 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·0109 *g* N.
- III. 0·1133 *g* Substanz gaben beim Glühen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·0875 *g* BaSO₄, entsprechend 0·012 *g* S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	C ₁₅ H ₂₆ O ₂ N ₂ S		I	II	III
C ₁₅	180	60·32	60·27	—	—
H ₂₆	26·26	8·80	8·95	—	—
O ₂	32	10·72	—	—	—
N ₂	28·08	9·41	—	9·62	—
S.....	32·06	10·74	—	—	10·59
Mol.-Gew. ...	298·40	100·00			

Diisohexylparabansäure



Wegen der Unlöslichkeit der Thioparabansäure in Wasser wurde die Entschwefelung in alkoholischer Lösung vorgenommen.

Nach Fällung des überschüssigen Silbernitrats mittels Schwefelwasserstoffes und wiederholtem Auskochen des Schwefelsilberniederschlags mit Alkohol wurden die Filtrate durch Abdampfen von Alkohol befreit und die rückständige Masse mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren desselben hinterblieb ein Sirup, welcher in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol sehr leicht löslich war, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Petroläther. Durch keines dieser Lösungsmittel war der Körper krystallisiert zu erhalten, auch durch Destillieren im Vakuum gelang dies nicht; dabei färbte sich der Sirup unter Zersetzung dunkelbraun. Infolgedessen mußte von einer Analyse abgesehen werden.

Mit viel Wasser gekocht, scheint sich etwas des Öles zu lösen, welche Lösung, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, beim Erwärmen eine Trübung durch oxalsaures Calcium gibt, also die für die Parabansäuren charakteristische Reaktion,¹

¹ Monatshefte für Chemie, 2, 925.

woraus man wohl entnehmen kann, daß auch hier durch Einwirkung des Silbernitrats auf die geschwefelte Parabansäure der Austausch des Schwefels derselben gegen Sauerstoff stattgefunden hat, daß also in dem Sirup die Diisohexylparabansäure vorgelegen ist.
