

Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte

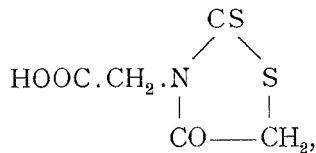
(X. Mitteilung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1910.)

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen,¹ daß Glykokoll sich in Gegenwart von Alkali mit Schwefelkohlenstoff zu einem Dithiocarbamat vereinigt, welches mit Chloressigsäure-äthylester leicht zu einem Rhodanin umgesetzt werden kann, gradeso wie dies für eine größere Anzahl von aliphatischen und aromatischen Aminen bereits bekannt ist. Man erhält auf diese Weise einen als Rhodaninessigsäure zu bezeichnenden Körper

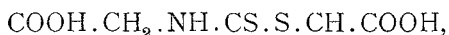


der gradeso wie alle anderen bisher bekannten Rhodanine² unter passenden Bedingungen mit Aldehyden zu Kondensationsprodukten zusammentritt, von welchen jene mit Benzaldehyd, *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt worden sind.

¹ Monatshefte für Chemie, 29, 413.

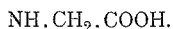
² Nachdem auf meinen Vorschlag hin, die Rhodaninsäuren besser als Rhodanine zu bezeichnen, bereits von anderer Seite (B. Holmberg, Journal für praktische Chemie [2], 79, 253) diese Bezeichnung eingeführt worden ist, will ich mich derselben auch im folgenden bedienen.

Die Rhodaninessigsäure wurde gleichzeitig und unabhängig von mir von H. Körner¹ erhalten; unsere Angaben differieren nur in dem Punkte, daß Körner die Säure für die offene Kette hält:



während ich den Mehrgehalt von einem Molekül Wasser als Krystallwasser auffaßte. Ich wurde zu dieser Ansicht geführt durch die Tatsache, daß 1 Molekül Wasser bereits beim Liegen im Exsikkator weggeht und sich andererseits die Säure beim Titrieren zunächst wie eine einbasische Säure verhält und erst bei längerer Einwirkung des Alkali, wie Körner gefunden hatte, unter Aufspaltung des Ringes in die zweibasische Säure mit offener Kette übergeht. Doch ist dieser Unterschied von keinem Belang.

Dithiocarbaminessigsäure.



Zur Darstellung der dithiocarbaminessigsäuren Salze wurden bisher von mir und Körner Barythydrat oder Kalihydrat benützt und so die betreffenden Salze in wässriger Lösung erhalten. Wird aber statt dieser Basen Ammoniak verwendet, so gelingt es, das Ammonsalz in gut krystallisiertem Zustande zu isolieren. Es werden zu diesem Zwecke 10 g Glykokoll, 10·2 g Schwefelkohlenstoff und 4·6 g Ammoniak in Form seiner alkoholischen Lösung nebst 50 *cm*³ Wasser und 20 *cm*³ Alkohol gemischt und die Flüssigkeit einige Zeit auf der Maschine geschüttelt. Beim ruhigen Stehen oder auf Zugabe von weiteren Alkoholmengen scheiden sich feine Nadelchen der neuen Verbindung ab, mitunter bei recht langsamem Ausscheiden wurden auch große Büschel von zentimeterlangen Prismen erhalten. Es ist nicht unbedingt notwendig, alkoholisches Ammoniak zu verwenden, man kann auch wässriges dazu nehmen, nur muß dann der Alkohol entsprechend vermehrt werden. Abgesaugt und mit etwas

¹ Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 41, 1901.

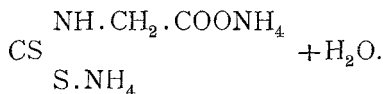
Alkohol und Äther gewaschen, stellt das dithiocarbaminessigsäure Ammoniak weiße Krystallnadeln oder ein grob krystallinisches Pulver dar; die Substanz ist, wie aus der Darstellung hervorgeht, in Alkohol und Äther unlöslich, löst sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion. Der Körper ist verhältnismäßig beständig und hält sich mindestens einige Tage unzersetzt. Im Kapillarröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 110° unter starker Gasentwicklung. Die Ausbeute ist meist eine sehr gute; sie betrug in einem Falle zirka 80% der Theorie, wobei aus den Mutterlaugen durch Zusatz von Alkohol und Äther oft noch weitere Mengen erhalten werden können.

Analyse:

Zur Analyse wurde an der Luft oder kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet.

- I. 0·2605 g Substanz gaben 0·1705 g CO₂ und 0·150 g H₂O, entsprechend 0·0465 g C und 0·01679 g H.
- II. 0·2366 g Substanz gaben 0·1549 g CO₂ und 0·1372 g H₂O, entsprechend 0·04224 g C und 0·0154 g H.
- III. 0·1831 g Substanz gaben 0·4195 g BaSO₄, entsprechend 0·05764 g S.
- IV. 0·2218 g Substanz gaben 41·2 cm³ feuchten Stickstoff bei 16° und 727·5 mm Barometerdruck, entsprechend 0·04569 g N.

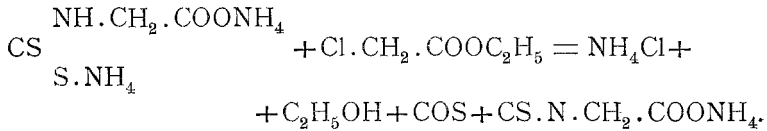
Diese Zahlen führen zu der Formel eines dithiocarbaminessigsäuren Ammoniums mit einem Molekül Krystallwasser; leider konnte letzteres nicht bestimmt werden, da sich die Substanz schon beim schwachen Erwärmen (50 bis 60°) zu zersetzen beginnt:



In 100 Teilen:

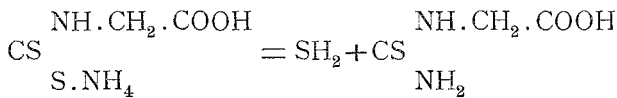
	Berechnet für <u>C₃H₁₃N₃O₃S₂</u>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	17·71	17·85	17·85	—	—
H	6·45	6·45	6·51	—	—
N	20·68	—	—	—	20·58
S	31·55	—	—	31·48	—

Nach früheren Beobachtungen geben die Dithiocarbamate der Amine beim Zusammenbringen mit Chlorameisensäureester die entsprechenden Senföle; es ließ sich daher hier die Bildung von Isorhodanessigsäure erwarten:

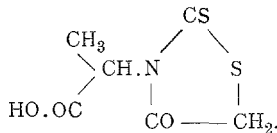


Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf in Alkohol suspendiertes Carbamat tritt zwar beim Erwärmen reichliche Entwicklung von Kohlenoxysulfid ein, aus der Flüssigkeit scheidet sich ein amorpher Niederschlag in nicht unbeträchtlicher Menge ab (polymere Verbindung?), doch ließ sich die erwartete Isorhodanessigsäure oder ihr Hydrationsprodukt, die Carbaminthioglykolsäure, nicht fassen.

Ebensowenig glückte es bisher, durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus dem Dithiocarbamat zu der wirklichen Thiohydantoinensäure zu gelangen:



α -Rhodaninpropionsäure.

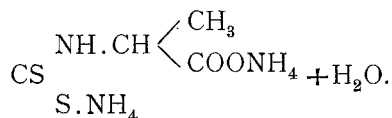


Auch bei der Darstellung dieser Rhodaninsäure kann man, wenn man auf die Isolierung des Dithiocarbamats verzichtet, mit Baryt oder Ätzkali arbeiten; bei Verwendung von wässrigem oder noch besser von alkoholischem Ammoniak gelingt es leicht, das gut krystallisierende Dithiocarbamat zu fassen.

Es werden dazu 10 g Alanin in etwas Wasser gelöst, die nötige Menge Ammoniak und 9 g Schwefelkohlenstoff zugefügt und nun noch so viel Alkohol zugegossen, daß der Schwefelkohlenstoff gerade in Lösung geht; man schüttelt dann einige

Zeit auf der Maschine und fügt zur Abscheidung des Salzes Alkohol hinzu. Das mitunter in zentimeterlangen Nadeln sich ausscheidende α -dithiocarbaminpropionsaure Ammonium ist in Wasser leicht mit neutraler Reaktion löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 128 bis 129°; dabei tritt Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein.

Zur Analyse wurde der Körper mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet. Auch hier führt die Analyse zur Formel eines krystallwasserhaltigen Salzes:



Analyse:

- I. 0·2194 g Substanz gaben 0·1785 g CO₂ und 0·1425 g H₂O, entsprechend 0·0487 g C und 0·159 g H.
- II. 0·1088 g Substanz gaben 18·6 cm³ Stickstoff bei 14° und 735 mm Barometerdruck, entsprechend 0·02116 g N.
- III. 0·2815 g Substanz gaben 0·6081 g BaSO₄, entsprechend 0·08355 g S.
- IV. 0·2781 g Substanz gaben 49·2 cm³ Stickstoff bei 20·5° und 726 mm Barometerdruck, entsprechend 0·05384 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₄H₁₅O₃N₅S₂</u>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	22·09	22·19	—	—	—
H	6·96	7·24	—	—	—
N	19·34	—	19·45	—	19·36
S	29·52	—	—	29·67	—

Die Rhodaninpropionsäure läßt sich leicht durch Umsetzen des mit Hilfe von Baryt oder Ätzkali erhaltenen Carbamats mit Chloressigsäureester in alkoholischer Lösung erhalten; man destilliert nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade den Alkohol ab, engt ein, versetzt zum Freimachen der Rhodaninsäure mit Salz- oder Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Säure als dickes, gelbes Öl zurück, das selbst nach längerem Stehen nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Als aber einmal der Versuch mit dem mittlerweile aufgefundenen reinen

Ammoniumcarbamat wiederholt wurde, erstarrte der dickflüssige Ätherrückstand zu warzigen Krystallen, die abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert werden konnten. Der Schmelzpunkt lag bei 147°. Zur Analyse wurde die Säure bei 80° getrocknet.

Analyse:

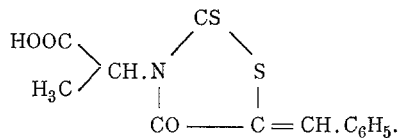
- I. 0·2112 *g* Substanz gaben 0·2714 *g* CO₂ und 0·0696 *g* H₂O, entsprechend 0·074 *g* C und 0·00779 *g* H.
 II. 0·2598 *g* Substanz gaben 15·8 *cm*³ Stickstoff bei 17° und 722 *mm* Barometerdruck, entsprechend 0·01732 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₆H₇O₃NS₂</u>	Gefunden	
		I.	II.
C	35·09	35·04	—
H	3·44	3·69	—
N	6·83	—	6·67

Die Rhodaninpropionsäure ist in Wasser nur wenig mit deutlich saurer Reaktion löslich, leicht löst sie sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther.

β-Benzyliden-α-Rhodaninpropionsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde der schon oft betretene Weg des Erhitzens der Komponenten in Eisessiglösung gewählt. Durch Aufnehmen in Äther und Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus Alkohol wurde die Substanz in Gestalt hellgelber Warzen oder Nadelchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 191°. Die Substanz zeigt die Löslichkeitsverhältnisse der anderen Rhodanin-Aldehydkondensationsprodukte und ist auch in Wasser etwas löslich. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

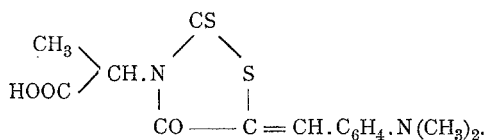
Analyse:

- I. 0·2267 g Substanz gaben 0·4426 g CO₂ und 0·0812 g H₂O, entsprechend 0·1207 g C und 0·009 g H.
 II. 0·2128 g Substanz gaben 0·3408 g Ba SO₄, entsprechend 0·0468 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₃ NS ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	53·20	53·24	—
H	3·78	3·98	—
S	21·87	—	22·00

β-Dimethylaminobenzyliden-α-Rhodaninpropionsäure.



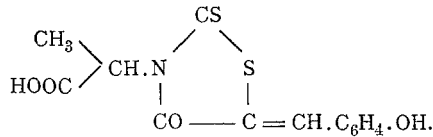
Die Verbindung wird durch Kondensation der Rhodanin-säure mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt und bildet undeutliche Nadelchen oder dunkelrotbraune Krusten, welche in Alkohol und Äther ziemlich leicht mit der Farbe einer gesättigten Chromsäurelösung löslich sind; die Krystalle schmelzen bei 210 bis 220°. Der Körper ist ein ausgesprochener Farbstoff, der die Haut, wie Schafwolle und Seide prächtig orangerot färbt, doch sind die Färbungen nicht besonders lichtecht.

Analyse:

- 0·210 g Substanz gaben 0·4127 g CO₂ und 0·092 g H₂O, entsprechend 0·1125 g C und 0·01029 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₃ N ₂ S ₂	Gefunden	
C	53·53	53·59	
H	4·80	4·90	

β -*p*-Oxybenzyliden- α -Rhodaninpropionsäure.

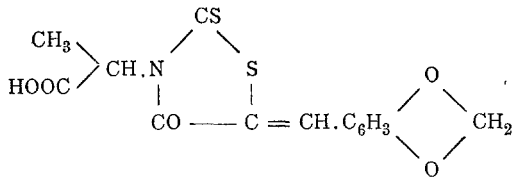
Der Körper wurde aus *p*-Oxybenzaldehyd und Rhodaninpropionsäure in Gestalt feiner, auch in heißem Wasser etwas löslicher Nadeln oder Krusten von lichtchromgelber Farbe erhalten, welche bei 190° sinterten und bei 205 bis 210° schmolzen unter Bildung eines rötlichen Sublimats. In den organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung mit Ausnahme des Petroläthers meist ziemlich leicht löslich.

Analyse:

0·228 g Substanz gaben 0·4233 g CO₂ und 0·0798 g H₂O, entsprechend 0·1154 g C und 0·0089 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₁₁O₄NS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	50·45	50·61
H	3·78	3·92

 β -Methylenedioxybenzyliden- α -Rhodaninpropionsäure.

Dieser durch Kondensation der Rhodaninpropionsäure und Piperonal in eisessigsaurer Lösung erhaltene Körper bildet, aus Äther oder Alkohol krystallisiert, orangegelbe Warzen oder ein gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 197 bis 199° und den Löslichkeitsverhältnissen anderer Kondensationsprodukte.

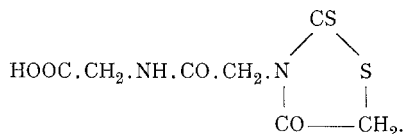
Analyse:

0·166 g Substanz gaben 0·3348 g CO₂ und 0·0612 g H₂O, entsprechend 0·0913 g C und 0·0068 g H.

In 100 Teilen:

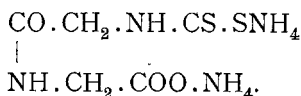
	Berechnet für $C_{14}H_{11}O_5NS_2$	Gefunden
C	54·86	55·00
H	3·96	4·09

Rhodaninglycylglycin.



Es war nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob sich die Peptide in gleicher Weise wie die einfachen Aminosäuren bei der Reaktion, die zur Bildung von Rhodaninen führt, verhalten. Der Versuch wurde mit Glycylglycin, als dem am leichtesten zugänglichen Dipeptid, ausgeführt.

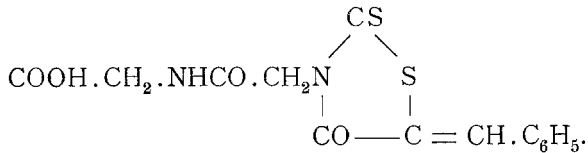
Wird das Chlorhydrat des Glycylglycins in wässriger Lösung mit der berechneten Menge (3 Moleküle) Ammoniak in alkoholischer Lösung unter guter Kühlung vorsichtig vermischt und die einem Molekül entsprechende Menge Schwefelkohlenstoff zugesetzt und das Gemisch eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol einige Zeit geschüttelt, so bildet sich zunächst offenbar das entsprechende Dithiocarbamat:



Dieses wurde, ohne einen weiteren Versuch zu seiner Isolierung, direkt mit Chloressigester versetzt, die Flüssigkeit einige Zeit am Rückflußkühler erwärmt, dann bei etwa 50° eingengt, die abgekühlte Flüssigkeit mit Säure angesäuert und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Die rotgelbe Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren einen honiggelben Syrup, der ohne weitere Reinigung mit Benzaldehyd in eisessigsaurer Lösung zu dem Kondensationsprodukt umgesetzt wurde. Nach entsprechender Reinigung wurde dieses, welches man, obwohl

nicht ganz zutreffend, Benzyliden-Rhodaninglycylglycin benennen kann, in Gestalt grünlichgelber Schuppen oder Nadeln erhalten. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 190° , nachdem sie schon bei 180° zu sintern beginnt. Die Ausbeute war hier allerdings sehr gering, offenbar wird das leicht veränderliche Glycylglycin zum großen Teil in anderer Weise umgesetzt.

Die Analyse führte zur Formel eines β -Benzylidenrhodaninglycylglycins:



Analyse:

- I. 0·1764 g Substanz gaben 0·3219 g CO_2 und 0·0603 g H_2O , entsprechend 0·08778 g C und 0·00675 g H.
 II. 0·133 g Substanz gaben 10 cm^3 Stickstoff bei 18° und 725 mm Barometerdruck, entsprechend 0·01095 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	49·96	49·76	—
H	3·60	3·83	—
N	7·91	—	8·16

Weitere Versuche wurden in ähnlicher Weise mit Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, synthetischem inaktiven und optisch-aktiven Leucin, welches letztere ich der Freundlichkeit des Herrn Prof. Fr. Pregl in Graz verdanke, ausgeführt, leider mit negativem Ergebnis. In allen Fällen wurden zunächst die entsprechenden Rhodanine, die aber nur unkrystallisierbare Syrupe bildeten, erhalten. Desgleichen waren die Kondensationsprodukte mit den verschiedensten Aldehyden nicht zum Krystallisieren zu bringen und da auch andere Reinigungsmethoden, wie Destillation im Vakuum, versagten, mußte von einer Analyse der Verbindungen Abstand genommen

werden. Aus den Eigenschaften der erhaltenen Produkte geht aber mit Sicherheit hervor, daß sich die aufgeführten Aminosäuren nicht anders verhalten wie ihre niederen Homologen, das Glykokoll und Alanin. So waren die Aldehydkondensationsprodukte mit den meisten Aldehyden gelbe, dicke Syrupe von mehr oder minder ausgesprochenem Tinktionsvermögen und besonders die Produkte mit Dimethylaminobenzaldehyd waren dunkle, syrupartige Flüssigkeiten, welche, wie z. B. beim Leucin, zu einer harzartigen Masse eintrockneten, welche prächtige, grüne Oberflächenfarben aufwies, wie viele Anilinfarben.
