

Über substituierte Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukte

(IX. Mitteilung)

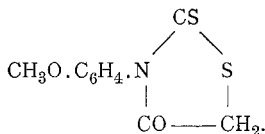
von

Ing. chem. **Oskar Antulich.**

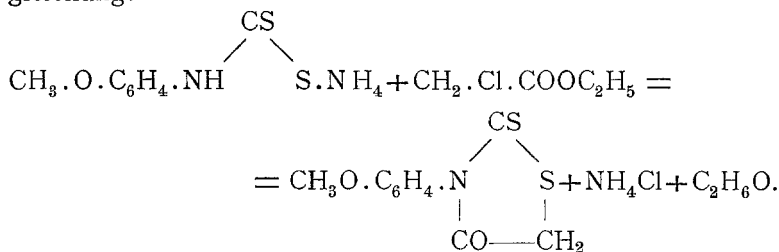
Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz.

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

ν-*p*-Anisidylrhodanin.



Die Darstellung dieses substituierten Rhodanins¹ erfolgte durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf das *p*-anisidylthiocarbaminsäure Ammonium nach der bekannten Methode von Miolati-Braun² und folgender Reaktionsgleichung:



Das hierzu nötige Anisidylthiocarbamat wurde nach Angabe von Losanitsch³ aus *p*-Anisidin, Schwefelkohlenstoff

¹ Siehe die Fußnote der Abhandlung von R. Andreasch, p. 597.

² Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 35, 3387.

³ Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch., 40, 2970.

und konzentriertem, wässrigen Ammoniak unter Kühlung dargestellt.

Das nach einiger Zeit abgeschiedene Carbamat wurde abfiltriert, mit Alkohol übergossen und die einem Moleküle entsprechende Menge Chloressigester zugefügt. Nach kurzem bezeigt merkbare Erwärmung den Eintritt einer Reaktion, die durch Erhitzen am Rückflußkühler zu Ende geführt wurde. Die in der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystallblättchen (Salmiak) lösen sich auf Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukte, während gleichzeitig ein gelbes Öl abgeschieden wird, das bald erstarrte und abfiltriert werden konnte. Der Körper wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analyse zeigte, daß das gesuchte Anisidylrhodanin vorlag.

Analyse:

- I. 0·3432 g Substanz gaben 0·6283 g CO₂ und 0·1144 g H₂O, entsprechend 0·1714 g C und 0·01279 g H.¹
- II. 0·7189 g Substanz gaben 39 cm³ Stickstoff bei 22° und 733 mm Barometerstand, entsprechend 0·04237 g N.
- III. 0·3125 g Substanz gaben beim Glühen mit Soda und KClO₃ etc. 0·611 g BaSO₄, entsprechend 0·0839 g S.

In 100 Teilen:

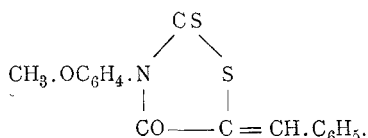
	Berechnet für <u>C₁₀H₉O₂NS₂</u>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	50·14	49·92	—	—
H	3·79	3·72	—	—
N	5·88	—	5·89	—
S	26·81	—	—	26·85

Das *p*-Anisidylrhodanin bildet neapelgelbe Blättchen, die bei 153° glatt schmelzen, sich in heißem Alkohol und Aceton leicht lösen, weniger leicht in Eisessig und fast gar nicht in Äther, Petroläther und Chloroform. Von diesem Rhodanin wurden mittels Kondensation in Eisessiglösung die in der

¹ Die Elementaranalyse der hier beschriebenen Körper wurde stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und chromsaurem Blei und Übersichten der Substanz im Schiffchen mit Kaliumdichromat ausgeführt.

Folge beschriebenen, sehr gut krystallisierenden Aldehydadditionsprodukte dargestellt.

β -Benzyliden- γ -*p*-Anisidylrhodanin.



Das aus Alkohol umkrystallisierte Kondensationsprodukt bildet zitronengelbe Krystalle, die meist einen lockeren Filz darstellen und unter dem Mikroskop lange, dünne Prismen erkennen lassen. Der Körper ist in Aceton, Alkohol und Eisessig leicht löslich, weniger in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther; er schmilzt bei 190°.

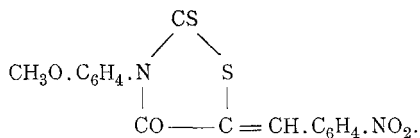
Analyse:

0·1654 *g* Substanz gaben 0·3772 *g* CO₂ und 0·0642 *g* H₂O, entsprechend 0·1029 *g* C und 0·00718 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₇H₁₃O₂NS₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	62·33	62·18
H	4·01	4·34

β -*m*-Nitrobenzyliden- γ -*p*-Anisidylrhodanin.



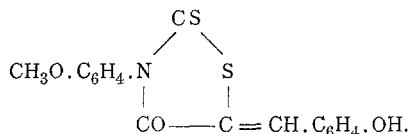
Der aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Anisidylrhodanin erhaltene Körper bildet ein chromgelbes, krystallinisches Pulver, das sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Alkohol und fast gar nicht in Eisessig löst.

Analyse:

0·1914 *g* Substanz gaben 0·3863 *g* CO₂ und 0·0573 *g* H₂O, entsprechend 0·1054 *g* C und 0·0064 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_4N_2S_2$	Gefunden
C	54·79	55·04
H	3·26	3·35

 β -*p*-Oxybenzyliden- ν -*p*-Anisidylrhodanin.

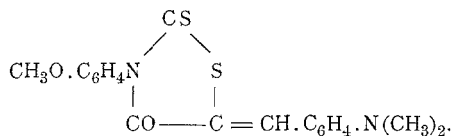
Das Kondensationsprodukt mit *p*-Oxybenzaldehyd stellt ein chromgelbes, dichtes Gewebe feinsten Nadelchen vor, die unter dem Mikroskop als feine Fäden erscheinen. Der Körper ist aus heißem Aceton leicht umzukristallisieren, löst sich auch, wenn auch weniger gut, in den üblichen organischen Lösungsmitteln, nicht in Petroläther. Er schmilzt bei 258° und färbt sich dabei stark braun.

Analyse:

0·1973 *g* Substanz gaben 0·4325 *g* CO₂ und 0·0675 *g* H₂O, entsprechend 0·1179 *g* C und 0·00755 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet $C_{17}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden
C	59·42	59·78
H	3·82	3·83

 β -Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden- ν -*p*-Anisidylrhodanin.

Bei der Darstellung dieses Körpers färbt sich der Eisessig rotbraun und scheidet Krystalle ab, die sich beim Erkalten noch stark vermehren. Das aus Aceton umkristallisierte Produkt bildet schöne, orangefarbene Blättchen mit besonders stark ausgeprägtem Färbvermögen für Haut, Wolle und Seide, ist in

Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in Chloroform und schmilzt bei 219°. Unter dem Mikroskop lassen sich die Krystalle als kurze, dicke Prismen erkennen.

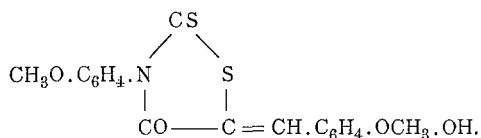
Analyse:

0·1273 g Substanz gaben 0·2884 g CO₂ und 0·0561 g H₂O, entsprechend 0·07865 g C und 0·00627 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₈ O ₂ N ₂ S ₂	Gefunden
C	61·56	61·77
H	4·90	4·93

β-*p*-Oxy-*m*-Methoxybenzyliden-γ-*p*-Anisidylrhodanin.



Das Kondensationsprodukt des Anisidylrhodanins mit Vanillin bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein hell oranges Pulver, das sich in Aceton und Eisessig leicht, in Äther und Petroläther fast gar nicht auflöst, bei 210° schmilzt und sich, unter dem Mikroskop betrachtet, aus langen, gelben Prismen bestehend erweist.

Analyse:

0·273 g Substanz gaben 0·5815 g CO₂ und 0·104 g H₂O, entsprechend 0·15859 g C und 0·01163 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ O ₄ NS ₂	Gefunden
C	57·86	58·09
H	4·06	4·26