

# Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte

(XII. Mitteilung)

von

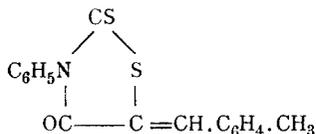
**Hans Nägele.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1912.)

Schon in der ersten Mitteilung über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte<sup>1</sup> wurde die Darstellung des Phenylrhodanins und mehrere seiner Aldehydverbindungen von R. Andreasch und A. Zipser beschrieben. Zur Ergänzung der Reihe von substituierten Phenylrhodaninen wurden noch das  $\beta$ -*m*-Toluylyden- $\nu$ -Phenylrhodanin<sup>2</sup> und das  $\beta$ -Cuminal- $\nu$ -Phenylrhodanin dargestellt.

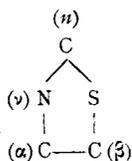
## $\beta$ -*m*-Toluylyden- $\nu$ -Phenylrhodanin.



Phenylrhodanin und *m*-Toluylaldehyd wurden in äquivalenten Mengen mit wenig Eisessig übergossen und eine

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 24, 499.

<sup>2</sup> Schema nach Hantzsch zur Bezeichnung der Substituenten



halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Erkalten in zitronengelben Kristallen aus, die in Wasser unlöslich, in Äther nur wenig löslich sind, hingegen von Aceton, Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform aufgelöst werden. Der Körper, der aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wurde, schmilzt bei 200°.

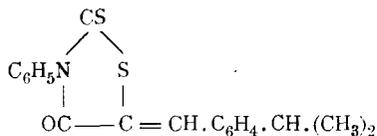
Analyse:

0·1757 g Substanz gaben 0·4212 g CO<sub>2</sub> und 0·0687 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1149 g C und 0·0076 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ONS <sub>2</sub>	Gefunden
C .....	65·54	65·38
H .....	4·21	4·35

**β-Cuminal-γ-Phenylrhodanin.**



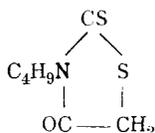
Entsteht auf analoge Weise wie der vorhin beschriebene Körper durch Vereinigung der berechneten Mengen von *p*-Cuminaldehyd mit Phenylrhodanin unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die dunkelgelben Kristalle, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind, wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 204°.

Analyse:

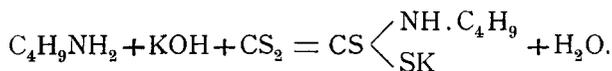
0·2066 g Substanz gaben 0·5081 g CO<sub>2</sub> und 0·0953 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1386 g C und 0·0106 g H.

In 100 Teilen:

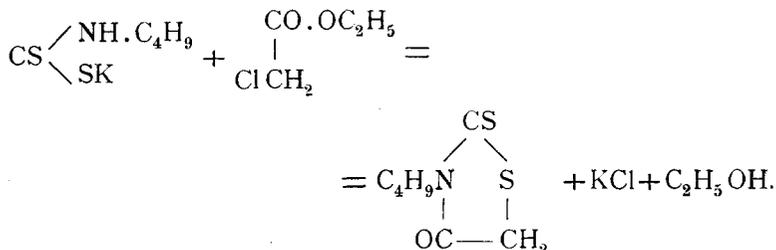
	Berechnet für C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NOS <sub>2</sub>	Gefunden
C .....	67·20	67·08
H .....	5·05	5·12

$\nu$ -Isobutyrlrhodanin.

Isobutyrlrhodanin erhält man nach der Methode von Miolati und v. Braun,<sup>1</sup> indem man auf das Kaliumsalz der Isobutyldithiocarbaminsäure Monochloressigsäureäthylester einwirken läßt. Ersteres stellt man sich dar durch Mischen der berechneten Mengen von Isobutylamin, Kalilauge und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung unter Kühlung:



Gibt man dazu, ohne das Thiocarbamat zu isolieren, unter Abkühlung die äquimolekulare Menge Monochloressigsäureäthylester und erwärmt man hierauf am Rückflußkühler, so tritt folgende Reaktion ein:



Nachdem dieser Prozeß beendet ist, geht das gebildete Chlorkalium durch Verdünnen mit Wasser in Lösung, während sich am Boden des Kolbens ein grünliches Öl ausscheidet. Dieses Öl wurde durch Destillation im Vakuum gereinigt; was bei einem Drucke von 11 bis 12 *mm* unter 158° C. übergang, wurde als Vorlauf angesehen. Dann wurde die Vorlage gewechselt; bei 160° C. und dem angegebenen Drucke destillierte

<sup>1</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges., 35, 3387.

konstant ein klares, grünlich gefärbtes, widerlich riechendes Öl über, das reine Isobutyrlhodanin. Die Ausbeute war nahezu quantitativ. Das im Vakuum getrocknete reine Öl wurde im Schiffchen der Verbrennung unterworfen.

Analyse:

0·2536 g Substanz gaben 0·4109 g CO<sub>2</sub> und 0·1374 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1121 g C und 0·0153 g H.

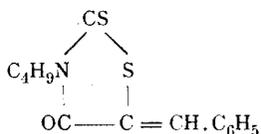
In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ONS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	44·39	44·19
H .....	5·88	6·02

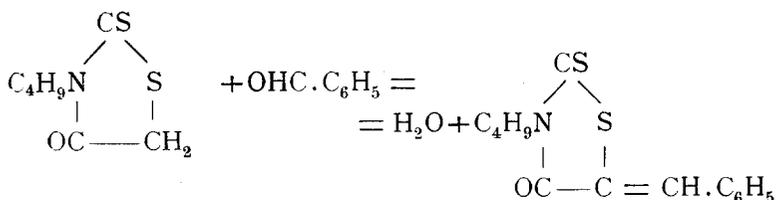
Die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte wurden ausnahmslos durch Erhitzen der Komponenten mit Eisessig erhalten. Nach halbstündigem Kochen der berechneten Mengen des Isobutyrlhodanins und der entsprechenden Aldehyde am Rückflußkühler wurde der Eisessig am Wasserbad abgedampft und der ausgeschiedene neue Körper durch Umkrystallisieren gereinigt. Die Isobutyrlhodanine sind in Wasser unlöslich, hingegen werden sie von den organischen Lösungsmitteln Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig mehr oder weniger leicht aufgenommen.

Zur Analyse wurde die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz verwendet; die Verbrennung geschah im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat; dabei wurde die Substanz im Porzellanschiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet.

### β-Benzal-γ-Isobutyrlhodanin.



Durch Kondensation von Isobutyrlhodanin mit Benzaldehyd erhält man obigen Körper nach der Gleichung:



Wenn man das Kondensationsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert, scheiden sich glasglänzende, zitronengelbe Kry-  
stallblättchen ab, die einen Schmelzpunkt von 117° aufweisen.

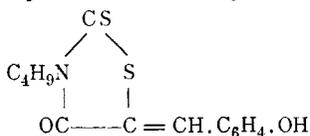
Analyse:

0·1917 g Substanz gaben 0·4273 g CO<sub>2</sub> und 0·1018 g H<sub>2</sub>O, entsprechend  
0·1165 g C und 0·0113 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>ONS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	60·58	60·79
H .....	5·46	5·63

**β-o-Oxybenzal-γ-Isobutyrlhodanin.**



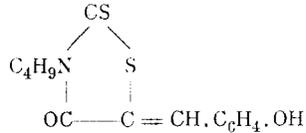
Durch Kondensation von Isobutyrlhodanin mit Salicyl-  
aldehyd entsteht ein dunkelgelber, filziger und voluminöser  
Körper, der in Alkohol so leicht löslich ist, daß er daraus nicht  
gut umkrystallisiert werden konnte. Aus Petroläther erhält man  
das Oxybenzalisobutyrlhodanin in chromgelben, lockeren  
Nadeln. Der Körper schmilzt bei 184°.

Analyse:

0·1202 g Substanz gaben 0·2516 g CO<sub>2</sub> und 0·0559 g H<sub>2</sub>O, entsprechend  
0·0686 g C und 0·0062 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	57·28	57·09
H .....	5·17	5·17

**$\beta$ -*p*-Oxybenzal- $\gamma$ -Isobutylrhodanin.**

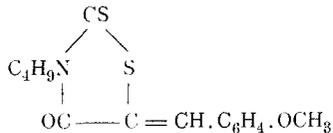
Aus Isobutylrhodanin und *p*-Oxybenzaldehyd erhalten, stellt die Verbindung ein krystallinisches Pulver von hochgelber Farbe dar. Die Substanz schmilzt bei 153°.

Analyse:

0·2418 g Substanz gaben 0·5061 g CO<sub>2</sub> und 0·1125 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1380 g C und 0·0125 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	57·28	57·09
H .....	5·17	5·17

 **$\beta$ -*p*-Methoxybenzal- $\gamma$ -Isobutylrhodanin.**

Werden Isobutylrhodanin und Anisaldehyd kondensiert, so erhält man einen gelben Körper; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, scheidet er sich in feinen, filzigen, seidenglänzenden Krystallen von prächtig chromgelber Farbe ab. Die Kondensation verlief vollständig, die Ausbeute entsprach der berechneten Menge. Der Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 115°.

Analyse:

0·1394 g Substanz gaben 0·2985 g CO<sub>2</sub> und 0·0686 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0814 g C und 0·0076 g H.

In 100 Teilen:

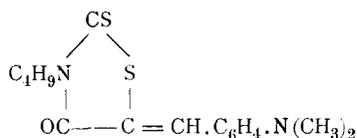
	Berechnet für <u>C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	58·57	58·40
H .....	5·58	5·48

Vom Kondensationsprodukt des Isobutyrlhodanins mit Anisaldehyd wurde nach der Beckmann'schen Methode der Siedepunktserhöhung das Molekulargewicht bestimmt.

Lösungsmittel Benzol, Siedepunkt 79°,  $K = 26 \cdot 7$ .

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
37·48 g	1·0294 g	0·24°	305·5	307·3

**$\beta$ -Dimethyl-*p*-Aminobenzal- $\gamma$ -Isobutyrlhodanin.**



Bringt man die berechneten Mengen Isobutyrlhodanin und Dimethylaminobenzaldehyd im Kölbchen mit etwas Eisessig zusammen und erwärmt man die Lösung am Rückflußkühler, so tritt alsbald dunkle Rotfärbung ein. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man ein zinnberrotes krystallinisches Pulver, das bei 156° schmilzt.

Analyse:

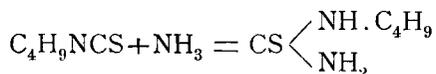
0·1602 g Substanz gaben 0·3513 g CO<sub>2</sub> und 0·0913 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0958 g C und 0·0101 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	59·93	59·81
H .....	6·30	6·34

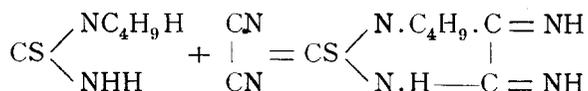


Da das Isobutylsenföf schon früher dargestellt und beschrieben wurde,<sup>1</sup> unterließen wir seine Analyse und stellten daraus gleich durch Einwirken von Ammoniak in alkoholischer Lösung den entsprechenden Harnstoff dar:

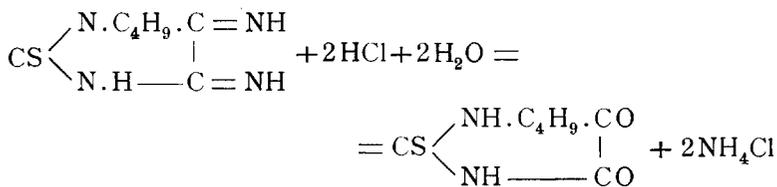


Auch der Isobutylthioharnstoff wurde nicht der Analyse unterworfen, da er ebenfalls schon früher beschrieben wurde.<sup>2</sup>

Nach der Synthese von Maly<sup>3</sup> wurde hierauf dieser Harnstoff weiter behandelt, um vorerst die Isobutylthioparabansäure zu erhalten. Läßt man auf die alkoholische Lösung des Isobutylthioharnstoffs Cyangas, das durch Erhitzen von Cyanquecksilber erhalten wird, einwirken, so färbt sich die Lösung zuerst dunkelrot, schließlich braun. Das Cyangas wird rasch absorbiert, wobei folgende Reaktion vor sich geht:



Dampft man die Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbad ein, so geht das zunächst gebildete Cyanid in die Thioparabansäure über nach der Gleichung:



Die Salmiakkrystalle wurden in Wasser aufgelöst und die Lösung mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, wobei zuerst eine blaue, dann eine stark blauviolette Fluoreszenz auftrat.

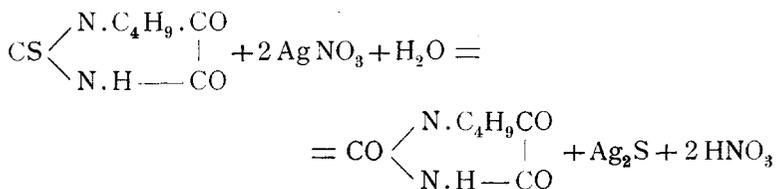
<sup>1</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges., 7, 511.

<sup>2</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges., 3, 757, und 7, 511.

<sup>3</sup> Zeitschrift für Chemie, 1869, 260. Vgl. auch Andreasch, Monatshefte für Chemie, 2, 276.

Die dunkelrot gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach dem Abdestillieren des Äthers einen harzigen Rückstand, der sich in Alkohol mit lichtgelber Farbe klar auflöste.

Gibt man zu der Lösung Silbernitrat, so wird der Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht, es resultiert die Isobutylparabansäure:



Beim Zusatz von Silbernitrat fällt zuerst ein lichtgelber Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen braun und schließlich schwarz färbt. Nachdem man sich an einer Probe durch ammoniakalische Silberlösung überzeugt hat, daß der gesamte Schwefel im Niederschlag enthalten ist (Ausbleiben der Schwärzung), leitet man in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, um das überschüssige Silber zu fällen. Das Filtrat wird mit Tierkohle gekocht, die Kohle abfiltriert und die nun erhaltene Lösung am Wasserbad eingeengt. Nimmt man den Rückstand mit heißem Wasser auf, so scheidet sich in der Kälte die Isobutylparabansäure in seidenglänzenden Schüppchen aus. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und schmilzt bei 125°. Eine Probe des Körpers gab die Parabansäurereaktion.<sup>1</sup> Man löst sie in Wasser auf, versetzt mit Chlorcalcium und Ammoniak und erwärmt; es scheidet sich dann oxalsaures Calcium aus, das in Essigsäure unlöslich ist.

Die Ausbeute war schlecht und, da mit kleinen Mengen der Ausgangsprodukte gearbeitet wurde, konnte schließlich, um nicht weitere Verluste zu erleiden und eine Verbrennung zu ermöglichen, das noch nicht ganz reine Endprodukt nicht mehr umkrystallisiert werden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 2, 276.

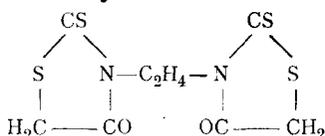
Analyse:

0·1383 g Substanz gaben 0·2486 g CO<sub>2</sub> und 0·0760 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0678 g C und 0·0084 g H.

In 100 Teilen:

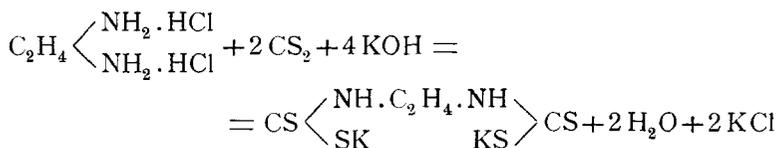
	Berechnet für <u>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	49·38	49·03
H .....	5·93	6·12

**Äthylenrhodanin.**

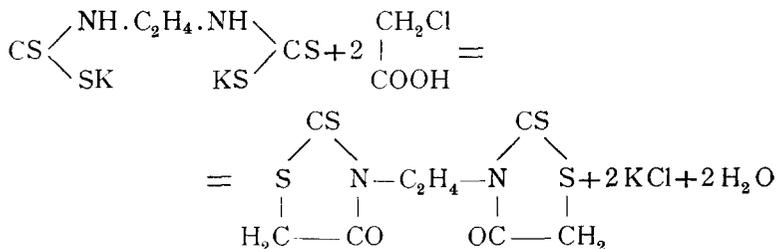


Alle bisher beschriebenen substituierten Rhodanine leiten sich von einwertigen Aminen ab. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob sich auch von zweiwertigen Radikalen, respektive Diaminen Rhodanine darstellen ließen. Der Versuch wurde mit Äthylendiamin durchgeführt.

Als Ausgangsprodukt wurde Äthylendiaminchlorhydrat benützt. Nach den früher gemachten Erfahrungen sollte die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und Kalilauge in analoger Weise nach folgender Gleichung verlaufen:



Mit Chloressigsäureäthylester soll sich daraus Äthylenrhodanin ergeben:



In der Tat wurde auf solche Weise Äthylenrhodanin erhalten.

Je 5 g Äthylendiaminchlorhydrat wurden in 7  $cm^3$  Wasser vollständig gelöst; in das Kölbchen mit dieser Lösung wurden dann 8·48 g Kalihydrat, in 5  $cm^3$  Wasser gelöst, gegossen; dazu kamen schließlich tropfenweise unter Kühlung 5·76 g Schwefelkohlenstoff und 13  $cm^3$  Alkohol. Nach kurzem Schütteln scheidet sich Chlorkalium aus, die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach, dann intensiver gelb, am Ende orange.

Nachdem der erste Teil der Reaktion mit der Bildung des äthylthiocarbaminsauren Kaliums beendet ist, bringt man noch 9·28 g Chloressigsäureäthylester in das Kölbchen und erwärmt nach der ersten Einwirkung 1 Stunde am Rückflußkühler. Dabei nimmt die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit allmählich eine dunkle Rotfärbung an. Nach der angegebenen Zeit setzt man Wasser zu, worin sich das ausgeschiedene Chlorkalium löst. Beim Erkalten scheidet sich Äthylenrhodanin in schwach gelb gefärbten Krystallen am Boden ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und der neue Körper mit Äther ausgewaschen, der anhängende, äußerst unangenehm riechende Nebenprodukte entfernt.

In allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, in Alkohol und Äther, in Eisessig und Aceton ist das Äthylenrhodanin sehr schwer löslich. Nur Benzol oder Toluol nehmen es verhältnismäßig leichter auf; zur Reinigung wurde die Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Äthylenrhodanin schmilzt bei 194°.

Die Analyse ergab, daß sich tatsächlich Äthylenrhodanin gebildet hatte. Da die Substanz im Schiffchen im offenen Rohre trotz aller Vorsicht sehr rasch vergaste, da sie ferner stark schwefelhaltig ist, wurde sie im Bajonetrohr mit vorgelegtem Bleichromat verbrannt.

#### Analyse:

- I. 0·2268 g Substanz gaben 0·2742 g  $CO_2$  und 0·0546 g  $H_2O$ , entsprechend 0·0748 g C und 0·0061 g H.
- II. 0·3232 g Substanz gaben 27·6  $cm^3$  Stickstoff bei 20° C. und 741·6 mm Barometerstand, entsprechend 0·0306 g N.

III. 0·3005 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·9559 g Bariumsulfat, entsprechend 0·1313 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_8H_8O_2N_2S_4$		I	II	III
C <sub>8</sub> .....	96·00	32·87	32·97	—	—
H <sub>8</sub> .....	8·08	2·77	2·68	—	—
O <sub>2</sub> .....	32·00	10·92	—	—	—
N <sub>2</sub> .....	28·02	9·59	—	9·48	—
S <sub>4</sub> .....	128·24	43·85	—	—	43·69
Molekulargewicht	292·34	100·00			

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

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

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungs- mittels	der Substanz		gefunden	berechnet
49·20 g	1·0367 g	0·185°	304·1	292·4

Die im folgenden beschriebenen Aldehydkondensationsprodukte des Äthylrhodanins bilden sich auf gleiche Weise wie die der einfachen Rhodanine, doch ist es notwendig, mit Eisessig 3 bis 4 Stunden und oft noch länger am Rückflußkühler zu kochen, bis die Kondensation vollständig eingetreten ist. Erschwert wird sie dadurch, daß sich nach etwa viertel- bis halbstündigem Kochen stets schon in der Hitze ein Teil des gebildeten Kondensationsproduktes ausscheidet, was ein heftiges und unangenehmes Stoßen der Lösung verursacht.

Auch diese Kondensationsprodukte<sup>1</sup> sind sowohl in Alkohol und Äther wie in Eisessig und Aceton oder Chloroform

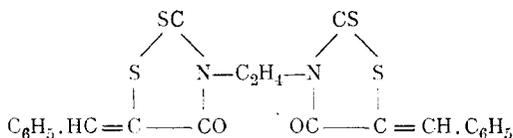
<sup>1</sup> Da bei dem Äthylrhodanin zwei Substituenten in die beiden Methylengruppen eintreten, so möchte ich zur Bezeichnung derselben den Ausdruck  $\beta\beta'$  vorschlagen.

fast unlöslich; die meisten konnten aus Benzol oder Toluol umkrystallisiert werden, einzelne waren auch darin unlöslich. Sie wurden durch mehrmaliges Auskochen mit Benzol gereinigt.

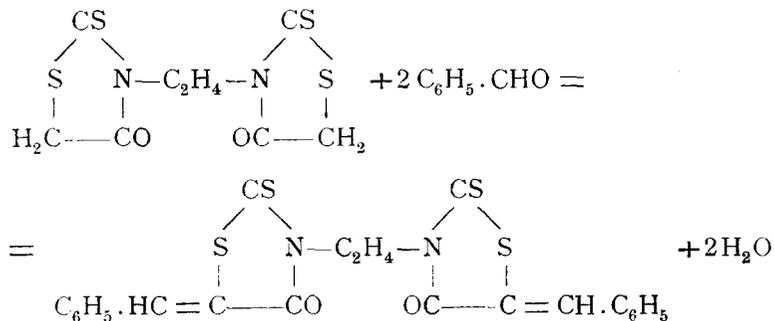
Die Elementaranalyse wurde auf gleiche Weise wie beim Äthylenrhodanin durchgeführt.

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte zeigte es sich, daß bei den meisten dieser hochmolekularen Körper vor dem Schmelzen eine Zersetzung eintrat, so daß die Angaben, wann die Kondensationsprodukte des Äthylenrhodanins flüssig werden, nicht als besonders charakteristisch aufgefaßt werden dürfen. Auf ein ähnliches Verhalten einfacher Rhodanine hat Andreasch schon früher hingewiesen.<sup>1</sup>

### β β'-Benzal-γ-Äthylenrhodanin.



Wenn man Äthylenrhodanin und Bittermandelöl einige Stunden mit Eisessig am Rückflußkühler erhitzt, so zeigt sich, daß auch dem Äthylenrhodanin die Eigenschaft der einfachen Rhodanine, mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, zukommt. Es tritt die Vereinigung der beiden Körper ein nach dem Schema:



<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 27, 1219.

Beim Erkalten krystallisiert Benzaläthylenrhodanin in prächtigen dunkelgelben Krystallen aus. Der Körper schmilzt bei 265°.

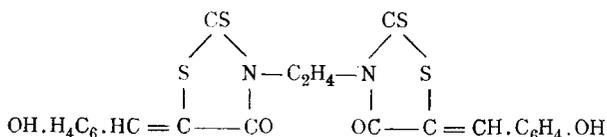
Analyse:

0·2230 g Substanz gaben 0·4597 g CO<sub>2</sub> und 0·0694 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1254 g C und 0·0511 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Gefunden
C .....	56·35	56·22
H .....	3·44	3·46

**β β'-p-Oxybenzal-γ-Äthylenrhodanin.**



Das aus *p*-Oxybenzaldehyd und Äthylenrhodanin hergestellte Produkt scheidet sich in braungelben Krystallen ab; der Körper wurde beim Erhitzen über 200° dunkelbraun, bei 300° schwarz, ohne bis zu dieser Temperatur zu schmelzen.

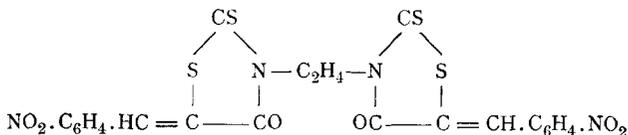
Analyse:

0·2758 g Substanz gaben 0·5313 g CO<sub>2</sub> und 0·0833 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1449 g C und 0·0092 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Gefunden
C .....	52·75	52·54
H .....	3·23	3·36

**β β'-m-Nitrobenzal-γ-Äthylenrhodanin.**



Zur Kondensation von Äthylenrhodanin mit *m*-Nitrobenzaldehyd wurden dem Eisessig einige Kubikzentimeter Essig-

säureanhydrid zugesetzt, was sich als vorteilhaft herausstellte. Die lichtgelben Krystalle werden bei 220° dunkler, bei 235° braun und schmelzen bei 258°.

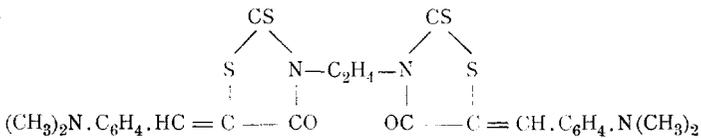
Analyse:

0·2159 g Substanz gaben 0·3719 g CO<sub>2</sub> und 0·0537 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1014 g C und 0·0059 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub></u>	Gefunden
C .....	47·27	46·99
H .....	2·53	2·76

**ββ'-Dimethyl-*p*-Aminobenzal-*v*-Äthylenrhodanin.**



Wie alle bisher dargestellten Kondensationsprodukte des Dimethylaminobenzaldehyds mit Rhodaninen zeigte auch dieser neue Körper eine kräftige zinnoberrote Farbe. Er schmilzt bei 212°.

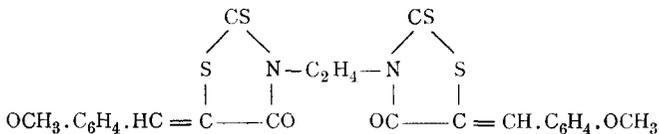
Analyse:

0·2296 g Substanz gaben 0·4723 g CO<sub>2</sub> und 0·0998 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·1288 g C und 0·0111 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub></u>	Gefunden
C .....	56·26	56·10
H .....	4·73	4·79

**ββ'-*p*-Methoxybenzal-*v*-Äthylenrhodanin.**



Wie alle Äthylenrhodanine erhält man auch dieses Kondensationsprodukt durch andauerndes Erhitzen von Anis-

aldehyd mit Äthylenrhodanin in Eisessiglösung. Das dunkelgelbe krystallinische Pulver wird bei 230° braun und schmilzt bei 262°.

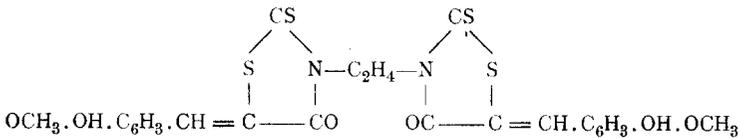
Analyse:

0·1337 g Substanz gaben 0·2660 g CO<sub>2</sub> und 0·0446 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0725 g C und 0·0049 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Gefunden
C .....	54·49	54·27
H .....	3·82	3·71

**β β'-p-Oxy-m-Methoxybenzal-ν-Äthylenrhodanin.**



Das Vanillinkondensationsprodukt des Äthylenrhodanins bildet ein hochgelbes krystallinisches Pulver. Bei 200° färbt sich der Körper dunkler, bei 220° wird er dunkelbraun; er schmilzt bei 270°.

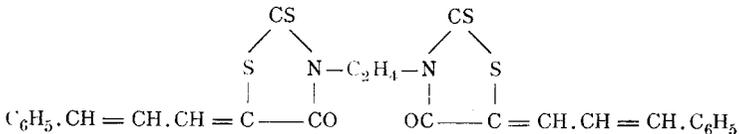
Analyse:

0·1433 g Substanz gaben 0·2702 g CO<sub>2</sub> und 0·0477 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0737 g C und 0·0053 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	Gefunden
C .....	51·38	51·07
H .....	3·60	3·69

**β β'-Cinnamal-ν-Äthylenrhodanin.**



Dieser Körper bildet ein dunkel chromgelbes Pulver, das auch in Alkohol soweit löslich ist, daß es daraus umkrystallisiert

werden konnte. Bei  $210^\circ$  zersetzt sich dieses Produkt, es wird dunkelbraun und schmilzt bei  $235^\circ$ .

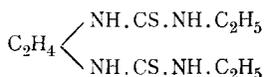
Analyse:

0·0939 g Substanz gaben 0·2052 g  $\text{CO}_2$  und 0·0939 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·0559 g C und 0·0104 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_4$	Gefunden
C .....	59·94	59·60
H .....	3·88	4·11

### Diäthyläthylenthioharnstoff.



Äthylendiamin vereinigt sich leicht mit Äthylsenföl zu diesem Thioharnstoff. Zur Darstellung benützt man am besten das Äthylendiaminchlorhydrat, das man in Wasser löst, mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd zersetzt, die alkoholische Lösung des Äthylsenföls zumischt und einige Zeit am Rückflußkühler im Wasserbad erwärmt. Vom gebildeten Chlorkalium kann der Harnstoff leicht durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser getrennt werden. Er bildet glänzende weiße Nadeln und kurze Prismen, die in Aceton und Chloroform leicht, in Eisessig, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich sind und bei  $132^\circ$  schmelzen.

Da dieser Harnstoff noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

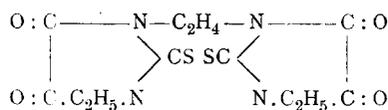
Analyse:

0·2131 g Substanz gaben  $48\cdot2 \text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $22^\circ \text{ C.}$  und 719 mm Barometerstand, entsprechend 0·0513 g N.

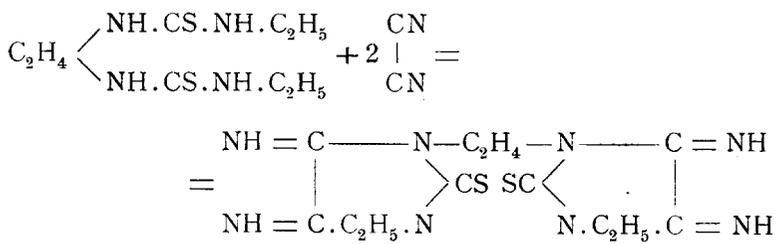
In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2$	Gefunden
N .....	23·91	24·06

**Diäthyläthylthioparabansäure.**



Man löst den Diäthyläthylthioharnstoff in Alkohol und leitet in diese Lösung Cyangas ein. Die Lösung bräunt sich bald; nach einiger Zeit fällt ein brauner krystallinischer Körper aus, der vermutlich das entsprechende »Cyanid« darstellt:



Beim Eindampfen des Einwirkungsproduktes mit Salzsäure auf dem Wasserbad schied sich eine harzige Masse ab, die mit krystallinischen gelbgrünen Schüppchen durchsetzt war. Die hochgelbe Lösung wurde abgossen und der Rückstand mit wenig Alkohol ausgekocht. Die unlöslichen Schüppchen gehen beim Erhitzen mit einer größeren Alkoholmenge am Rückflußkühler vollständig in Lösung. Um die Diäthyläthylthioparabansäure rein zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung mit einer Messerspitze voll Blutkohle gekocht und abfiltriert. In der Kälte scheidet sich der neue Körper in schwach gelben, stark atlasglänzenden Krystallen ab. In Äther und in Petroläther ist er auch in der Wärme fast unlöslich, hingegen löst er sich ein wenig in Chloroform, mehr in Aceton. Die Diäthyläthylthioparabansäure färbt sich über 190° dunkler, beginnt bei 210° sich zu zersetzen, wird allmählich schwarz, war aber bei 260° noch nicht geschmolzen. Die Umsetzung des Cyanids mit Salzsäure geht wohl nach folgender Gleichung vor sich:





in kleinen gelben Schüppchen krystallisiert erhalten werden, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich sind; Äther löst nur wenig davon. Der Schmelzpunkt liegt bei  $175^{\circ}$ .

### Analyse:

- I. 0·0976 g Substanz gaben 0·1637 g  $\text{CO}_2$  und 0·0358 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 0·0446 g C und 0·0039 g H.
- II. 0·2587 g Substanz gaben  $35\cdot8\text{ cm}^3$  Stickstoff bei  $20^{\circ}\text{ C.}$  und 730 mm Barometerstand, entsprechend 0·0391 g N.
- III. 0·1150 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Soda und Chlorat etc. 0·1442 g  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 0·0198 g S.

### In 100 Teilen:

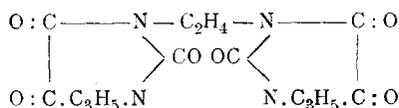
	Berechnet für		Gefunden		
	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$		I	II	III
$\text{C}_{14}$ .....	168	45·86	45·75	—	—
$\text{H}_{14}$ .....	14·14	3·86	4·07	—	—
$\text{N}_4$ .....	56·04	15·29	—	15·11	—
$\text{O}_4$ .....	64	17·48	—	—	—
$\text{S}_2$ .....	64·14	17·51	—	—	17·22
Molekulargewicht ...	364·32	100·00			

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

### Lösungsmittel Benzol, Siedepunkt $79^{\circ}$ , $K = 26\cdot7$ .

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungs- mittels	der Substanz		gefunden	berechnet
44·10 g	0·6100 g	0·11°	336	366

**Diallyläthylenparabansäure.**



Diesen Körper erhält man durch Entschwefeln der Diallyläthylthioparabansäure. Der Prozeß verläuft in gleicher Weise, wie dies bei der Darstellung der Diäthyläthylenparabansäure beschrieben wurde. Der Körper bildet weiße Blättchen, die in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol löslich sind und bei 182° schmelzen.

Analyse:

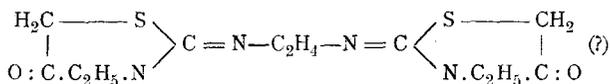
0·1014 g Substanz gaben 0·1860 g CO<sub>2</sub> und 0·0366 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0507 g C und 0·0041 g H.

In 100 Teilen:

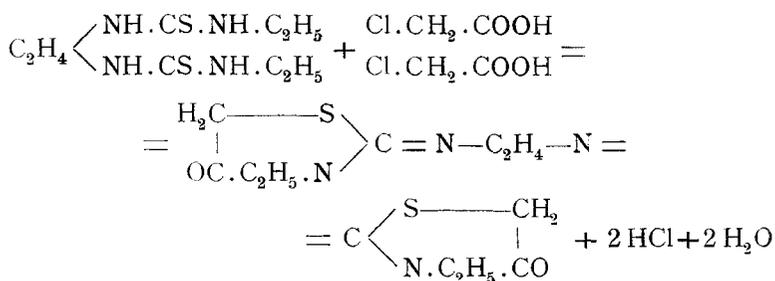
	Berechnet für <u>C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	50·27	50·03
H .....	4·23	4·01

Alle hier beschriebenen Parabansäuren gaben die oben erwähnte Reaktion mit Chlorcalcium und Ammoniak.

**Diäthyläthylthiohydantoin.**



Diäthyläthylthioharnstoff und die berechnete Menge (2 Moleküle) Monochloressigsäure wurden in heißem Wasser gelöst und die Lösung zuerst am Wasserbad erwärmt, dann eine Viertelstunde zum Kochen erhitzt, bis einige Tropfen derselben mit ammoniakalischer Silberlösung keine Schwefelreaktion mehr gaben.



Wenn man die saure Lösung mit Natriumbicarbonat neutralisiert, scheidet sich das Diäthyläthylenthiohydantoin in weißen Krystallnadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden und bei 184° schmelzen. Der Körper ist in Äther und Aceton fast unlöslich, er löst sich in Chloroform in der Kälte, in Eisessig und Benzol beim Erwärmen.

Wird eine Probe des Körpers mit Lauge gekocht und hierauf angesäuert, so tritt auf Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak die purpurrote Färbung auf, welche die Thioglykolsäure unter diesen Umständen gibt.<sup>1</sup> Damit ist bewiesen, daß wirklich ein Thiohydantoin vorlag. Ob aber demselben die oben gebrauchte Konstitution zukommt, nach welcher die beiden Imidgruppen durch das Äthylenradikal verbunden sind, oder ob das Äthylen mit dem N-Atom des Thiazolringes verbunden ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Analyse:

- I. 0·1118 g Substanz gaben 0·1872 g CO<sub>2</sub> und 0·0588 g H<sub>2</sub>O, entsprechend 0·0510 g C und 0·0065 g H.
- II. 0·3327 g Substanz gaben 54·4 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei 19° C. und 730 mm Barometerstand, entsprechend 0·0597 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Gefunden
C .....	45·81	45·67
H .....	5·78	5·85
N .....	17·83	17·95

<sup>1</sup> Andreasch, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 12, 1390.

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat bestimmt.

Lösungsmittel Benzol, Siedepunkt  $79^\circ$ ,  $K = 26 \cdot 7$ .

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
31·70 g	0·5909 g	0·155°	321·0	314·4