

eingerollte Nadeln erkennen. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers liegt bei 227 bis 228°. Die Verbindung ist in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform besonders in der Wärme mit der Farbe einer Bichromatlösung löslich, Aceton nimmt schon in der Kälte reichlich auf, in Petroläther ist die Substanz unlöslich.

Analyse:

0·1589 g Substanz gaben 0·360 g CO₂ und 0·056 g H₂O.

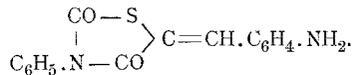
In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ S ₂	Gefunden
C	61·49	61·78
H	3·87	3·93

Das Aminobenzalphenylrhodanin ist durch den Besitz einer auxochromen Gruppe zu einem ausgesprochenen Farbstoffe geworden, der die tierische Haut gelb färbt. Wird Wolle oder Seide mit Wasser erwärmt, dem man etwas der alkoholischen Lösung zugesetzt hat, so wird der Farbstoff mit kräftig gelber Farbe aufgenommen.

Durch Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der β-Naphtoldisulfonsäure R entsteht ein sehr beständiger roter Farbstoff, der noch näher untersucht werden soll.

β-p-Aminobenzal-ν-phenylsenfölglykolid.



Zur Darstellung werden die Komponenten, Aminobenzaldehyd und Phenylsenfölglykolid, in äquimolekularen Mengen mit Eisessig erwärmt; nach 5 bis 10 Minuten langem Erhitzen beginnt die Abscheidung von Krystallen, die meist starkes Stoßen verursachen, so daß der Prozeß abgebrochen werden muß. Man saugt ab und erhitzt die Mutterlauge von neuem. Das Rohprodukt stellt ein bräunlichrotes Pulver dar, das aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet dann ein grobkrySTALLINISCHES, hellgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop feine zugespitzte Nadeln erkennen läßt. Der Körper ist auch in siedendem Eisessig sowie in Benzoesäureäthyl-

ester in der Hitze leicht löslich, Aceton löst schon in der Kälte in beträchtlicher Menge. Mit Salzsäure erwärmt, wird die Substanz fast farblos, ohne sich zu lösen (Salzbildung?). Der Schmelzpunkt liegt bei 246°

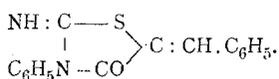
Analyse:

0·1497 g Substanz gaben 0·355 g CO₂ und 0·0552 g H₂O.

In 100 Teilen:	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	Gefunden
C.....	64·82	64·67
H.....	4·08	4·12

Werden die Aldehydkondensationsprodukte der Rhodanine und der verwandten Körper (Isothiohydantoine, Senfölessigsäure) mit aromatischen Aldehyden durch Kochen mit Alkalien oder Baryhydrat hydrolysiert, so zerfallen sie unter Bildung von Sulfhydrylzimtsäure oder deren Substitutionsprodukten: so ist die eigentliche Sulfhydrylzimtsäure bereits von Nencki durch Spaltung des Benzalrhodanins erhalten worden; als Nebenprodukte der Spaltung entsteht bei den substituierten Rhodaninen das entsprechende Senföl oder dessen Zersetzungsprodukte durch Alkali. Da diese Nebenprodukte die Reindarstellung der Sulfhydrylzimtsäuren wesentlich erschweren, so wurde versucht die Kondensationsprodukte der Senfölessigsäure und ihres Phenylderivates, des sogenannten Phenylsenfölglykolid, sowie des Phenylthiohydantoin als Ausgangsprodukt für die Spaltung zu benützen. In diesem Falle mußte bei der Spaltung neben der entsprechenden Sulfhydrylzimtsäure Kohlendioxyd und Anilin, beziehungsweise diese und Ammoniak entstehen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden die folgenden Aldehydkondensationsprodukte dargestellt, deren Spaltungsprodukte später untersucht werden sollen.

β-Benzal-γ-phenylisothiohydantoin.



Das von Meyer aufgefundene Phenylthiohydantoin kann durch Einwirkung von Chloressigsäure oder deren Ester auf

Phenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung dargestellt werden, doch ist die Ausbeute eine ziemlich geringe. Dies ändert sich auch nicht, wenn man in wässriger Lösung auf dem Wasserbad arbeitet. Eine nahezu quantitative Ausbeute wird aber in folgender Weise erhalten, die wie es scheint, auch zur Darstellung anderer Thiohydantoine geeignet ist.

Die in äquimolekularen Mengen gemischten, feinstgepulverten Ausgangssubstanzen werden auf eine Reihe von Kölbchen zu etwa je 10 g verteilt und die Kölbchen in ein stark kochendes Wasserbad gehalten unter fortwährendem Drehen derselben. Die Masse beginnt bald zu schmelzen, bis plötzlich ein deutliches Aufschäumen eine Einwirkung anzeigt; kurz darauf erstarrt die Schmelze. Man hat nur Sorge zu tragen, daß alle Teile des Gemisches gleichmäßig der Schmelze unterworfen werden. Nach dem Erkalten gießt man auf die harzartige Schmelze Wasser, wodurch sich dieselbe bald in einen Krystallbrei verwandelt, von dem man absaugt. Die etwas gewaschene Substanz ist reines Phenylthiohydantoin vom Schmelzpunkt 178°. Die Mutterlaugen, die auch die Salzsäure enthalten, geben beim Verdunsten farblose Säulen und Prismen, die sich als salzsaures Phenylthiohydantoin erwiesen und bei dem Versuch sie umzukrystallisieren, sich in dieses verwandelten. Schmelzpunkt 215°.

Analyse:

0.3012 g Substanz verbrauchten 13.1 cm³ $\frac{N}{10}$ -Silberlösung.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_8ON_2S.HCl$	Gefunden
Cl:.....	15.51	15.42

In den letzten Mutterlaugen läßt sich durch die Eisenreaktion leicht Thioglykolsäure nachweisen, deren Entstehung durch Hydrolyse von Phenylthiohydantoin leicht zu erklären ist.

Eine glatte Umwandlung des Phenylthiohydantoins in das Phenylthiooxythiazol oder das sogenannte Phenylsenfölglykolid gelang mir bisher nicht. Wird das Thiohydantoin mit Salzsäure verschiedener Stärke einige Zeit am Wasserbad

erwärmt oder damit gekocht, so läßt sich zwar leicht das Senfölglykolid erhalten, aber die geringe Ausbeute läßt alles zu wünschen übrig. Auch als nach dem Vorschlag von Beckurts und Frerichs¹ das Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr im Wasserbad vorgenommen wurde, war die Ausbeute nicht wesentlich größer.

Zur Darstellung der Benzalverbindung des Phenylthiohydantoin's wurden die Komponenten in theoretischer Menge mit wasserfreiem essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb. Nach etwa halbstündigem Erwärmen läßt man erkalten, worauf der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die abgesaugt und am besten aus Benzoesäureäthylester umkrystallisiert wird, da der Körper in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich ist. Man erhält nach dem Trocknen und Auswaschen mit Alkohol eine schimmernde Krystallmasse von der Farbe und dem Aussehen des Jodbleis. Der Schmelzpunkt liegt bei 255 bis 256°.

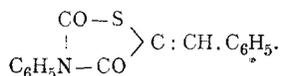
Analyse:

0·1922g bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·4833g CO₂ und 0·0755g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₂ON₂S</u>	Gefunden
C	68·52	68·57
H	4·32	4·40

β-Benzal-ν-phenylsenfölglykolid.



Zur Darstellung wird das Phenylsenfölglykolid mit einem kleinen Überschuß von Benzaldehyd und Eisessig unter Zusatz von essigsauerm Natrium am Rückflußkühler erhitzt. Sobald sich Krystalle in größerer Menge abzuschneiden beginnen, läßt man erkalten, treibt den überschüssigen Aldehyd mittels Wasserdampf ab und krystallisiert den zurückbleibenden

¹ Arch. d. Pharmacie, 253, 233 bis 265.

Krystallbrei aus Alkohol um. Man erhält sehr feine, weiße Nadelchen, die in der Flüssigkeit zu lockeren Kugeln zusammengelagert sind. Die Substanz ist in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, krystallisiert aber beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Leichter löst Eisessig in der Siedehitze, ebenso Aceton; Äther löst nur wenig. In Petroläther ist die Substanz unlöslich. Nach dem Kochen mit Lauge gibt die Lösung die Sulfhydrylzimtsäurereaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak. Der Schmelzpunkt liegt bei 239°

Analyse:

0·1653 g Substanz gaben 0·4146 g CO₂ und 0·0541 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₁ O ₂ NS	Gefunden
C	68·29	68·40
H	3·94	3·66

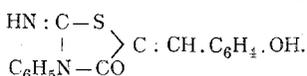
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt.

Lösungsmittel Eisessig; $K = 25·3$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		Gefunden	Berechnet
28 g	0·3655 g	0·12°	292	281

Auffallend ist, daß der Körper fast gar nicht gefärbt ist, während sonst die Aldehydkondensationsprodukte der Rhodanine und der verwandten Körper gewöhnlich mehr oder minder stark gefärbte Verbindungen darstellen. Es ist dies wohl ein Beweis, daß die chromophore Gruppe dieser Verbindungen nicht durch den Thiazolring allein bedingt ist, denn dieser ist in der vorliegenden Verbindung ebenfalls enthalten.

β -o-Oxybenzal- ν -phenylisothiohydantoin.



Der Körper wurde wie der vorige aus Phenylthiohydantoin und Salicylaldehyd durch Kondensation mittels Eisessig und

essigsauern Natrium dargestellt. Das Umkrystallisieren des Rohproduktes erfolgte wieder aus Benzoesäureäthylester, woraus die Substanz in zugespitzten feinen Nadeln erhalten wird, die abfiltriert ein orangegelbes Pulver darstellen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, etwas wird sie von Alkohol und Eisessig in der Wärme aufgenommen, gut löslich ist sie in Benzoesäureäthylester und Anilin. Der Schmelzpunkt liegt bei 244°

Analyse:

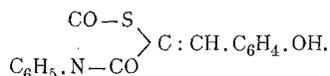
0·1792 g Substanz gaben 0·427 g CO₂ und 0·0662 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₂O₂N₂S</u>	Gefunden
C	64·82	64·98
H	4·09	4·13

Wird die Substanz mit Lauge einige Zeit gekocht, dann angesäuert, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Ammoniak versetzt, so entsteht eine tief smaragdgrün gefärbte Flüssigkeit. Diese Reaktion ist offenbar auf die gebildete *o*-Oxysulphydrylzimtsäure zu beziehen.

β-*o*-Oxybenzal-*ν*-phenylsenfölglykolid.



Zur Darstellung werden 5 g Phenylsenfölglykolid, 4 g Salicylaldehyd, 5 g wasserfreies essigsaueres Natrium und 15 g Essigsäureanhydrid durch etwa 2½ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser behandelt, der Krystallbrei abgesaugt und zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die neue Substanz zeichnet sich durch hervorragendes Krystallisationsvermögen aus; die heiß gesättigten Lösungen erstarren in der Kälte zu einem Brei feinsten Nadeln, die zu großen kugelförmigen Drusen zusammengelegt sind; abfiltriert, bilden sie lockere, wollige, feine, gelblichweiße Nadeln, die auch in Eisessig in der Wärme löslich sind; Äther löst weniger, Petroläther garnichts davon

auf. Aceton löst schon in der Kälte reichlich. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°.

Beim Kochen mit Barythydrat wird Anilin und Kohlendioxyd abgespalten und es entsteht wieder die oben erwähnte *o*-Oxysulphhydrilzimtsäure, die durch die prächtige Smaragd-färbung mit Eisenchlorid erkannt werden kann.

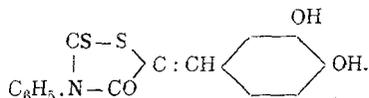
Analyse:

- I. 0·1596 g Substanz gaben 0·376 g CO₂ und 0·0562 g H₂O.
 II. 0·209 g Substanz gaben 0·493 g CO₂ und 0·0735 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₁O₃NS</u>	Gefunden	
		I	II
C	64·61	64·25	64·33
H	3·73	3·94	3·93

β-3,4-Dioxybenzal-γ-phenylrhodanin.



Beim Erhitzen von Phenylrhodanin und Protocatechualdehyd in äquivalenten Mengen mit Eisessig scheidet sich das Kondensationsprodukt nach kurzem in Krystallen aus. Die Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Nach dem Erkalten und teilweisen Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man feine Nadeln von hochgelber Farbe, die bei 220° zu sintern beginnen, bei 260° noch nicht geschmolzen, aber anscheinend schon zersetzt sind. Der Körper löst sich etwas in Äther, leichter in Aceton und Eisessig, nicht in Petroläther.

Analyse:

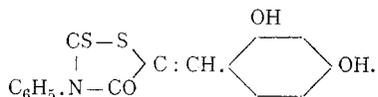
- 0·1745 g Substanz gaben 0·3736 g CO₂ und 0·054 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₁O₃NS₂</u>	Gefunden	
		I	II
C	58·32	58·17	
H	3·37	3·46	

Wird die Substanz in Wasser aufgeschlemmt und mit einem Tropfen Lauge versetzt, so entsteht eine intensiv gefärbte, violette Lösung, die lebhaft an die Lösung von Alizarin in Lauge erinnert, nur ist die Nuance etwas rötlicher. Auf Zusatz von Säure verschwindet die Violettfärbung und macht einer gelben Farbe Platz, indem sich die ursprüngliche Substanz zum Teil in Nadeln ausscheidet. Es verhält sich also die Substanz wie ein Indikator. Die alkalische Lösung gibt mit Schwermetallen etc. meist dunkelviolet gefärbte Niederschläge; auch wird mit Tonerde oder Chrom gebeizte Baumwolle rötlich, beziehungsweise braunviolett gefärbt. Auch dieses Verhalten erinnert an das Alizarin, mit dem unsere Substanz die Stellung der Hydroxylgruppen gemeinsam hat. Der Körper ist entschieden ein Beizenfarbstoff, nur sind die damit erzielten Färbungen nicht lebhaft und schön.

β -2, 4-Dioxybenzal- γ -phenylrhodanin.



Dieser Körper wird aus Resorcyaldehyd und Phenylrhodanin in eisessigsaurer Lösung bereitet. Wenn nicht zu viel Eisessig genommen wurde, so scheidet sich das Einwirkungsprodukt bereits beim Kochen teilweise als schimmerndes, hochgelbes Pulver ab. Das Umkrystallisieren macht Schwierigkeit, weil der Körper in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich ist und sich bei längerem Erhitzen damit zu ersetzen scheint, worauf nur mehr amorphe Massen erhalten werden. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol meist durch Verdunstenlassen umkrystallisiert oder, wenn das Ausgangsprodukt genügend rein war, aus der Lösung in Aceton durch Wasser gefällt. Auch aus der Lösung in Lauge kann der Körper mitunter durch Säure in krystallinischer Form erhalten werden. Petroläther löst den Körper nicht. Ist derselbe einmal amorph und harzig geworden, dann scheitern alle Versuche, wieder ein krystallinisches Produkt zu erhalten. In reinem Zustand stellt das

2, 4-Dioxybenzalphenylrhodanin ein orange gelbes krystallinisches Pulver dar, das keinen deutlichen Schmelzpunkt zeigt; einmal wurde er bei 340 bis 350°, ein anderes Mal über 360° gefunden; es scheint wesentlich von der Art des Erhitzens abzuhängen. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet, da bereits bei 90° Dunkelfärbung eintrat.

Analyse:

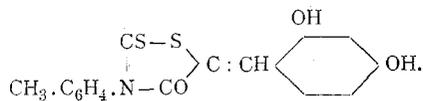
- I. 0·1621 g Substanz gaben 0·3461 g CO₂ und 0·0517 g H₂O.
 II. 0·1577 g Substanz gaben 0·337 g CO₂ und 0·050 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₁₆H₁₁O₃NS</u>	I	II
C	58·32	58·22	58·27
H	3·37	3·51	3·55

Wird die Substanz in etwas Wasser aufgeschlemmt oder noch besser die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt und mit einem Tropfen Lauge versetzt, so entsteht eine prächtige, carmoisinrote Färbung, die auf Zusatz von Säure wieder der ursprünglichen Gelbfärbung Platz macht. Dieses Spiel kann beliebig oft wiederholt werden, d. h. der Körper ist durch den scharfen Umschlag ein recht empfindlicher Indikator. Leider hält sich die alkoholische Lösung nicht sehr lange; gewöhnlich tritt der Farbenumschlag am zweiten Tage nicht mehr auf. Übrigens ist für diese Farbenreaktion eine vollständige Reinheit der Substanz nicht erforderlich; auch die alkoholische Lösung der oben erwähnten harzigen Produkte gibt die Reaktion mit der gleichen Schärfe. Die verhältnismäßig geringe Beständigkeit dürfte einer praktischen Verwendung wohl im Wege sein.

β-2, 4-Dioxybenzal-γ-tolyrhodanin.



Da sich erwarten ließ, daß mit der Vergrößerung des Moleküls schwerer lösliche und infolgedessen leichter zu reinigende Derivate des Resorcylaldehyds erhalten werden

konnten, wurden die folgenden Verbindungen dargestellt, ohne daß jedoch, wie vorweg erwähnt sein mag, dieser Zweck erreicht worden wäre.

Die Substanz wurde in der gleichen Art wie die vorige dargestellt; durch Verdunsten des Reaktionsproduktes wurde eine amorphe, gelbbraune, harzige Masse erhalten, die durch Umlösen in Alkohol und später durch Fällung der Acetonlösung mit Wasser reiner erhalten wurde. Das so dargestellte Produkt erwies sich mikroskopisch nur als teilweise kristallisiert. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper ungemein leicht löslich, fast noch leichter als die entsprechende Phenylverbindung. Im trockenen Zustand stellt die Substanz ein schmutzigorangegelbes Pulver dar, das beim Reiben ungemein stark elektrisch wird. Im Kapillarröhrchen erhitzt, färbt sich der Körper von 150° ab immer dunkler und ist bei ungefähr 200° zu einer braunroten Flüssigkeit geschmolzen; ein scharfer Schmelzpunkt ließ sich nicht beobachten.

Analyse:

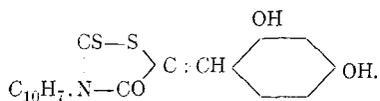
0·1802 g Substanz gaben 0·3938 g CO₂ und 0·0647 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₇H₁₃O₃NS₂</u>	Gefunden
C.....	59·43	59·59
H.....	3·82	4·01

Gegenüber Lauge verhält sich der Körper genau so wie die Phenylverbindung.

β-2, 4-Dioxybenzal-γ-naphtylrhodanin.



Durch Kondensation von β-Naphtylrhodanin und Resorcyaldehyd in Eisessig erhalten. Das dunkelgefärbte, harzige Rohprodukt wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Gestalt eines gelben, staubenden Pulvers erhalten, das in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des

Petroläthers sehr leicht löslich ist. Mikroskopisch untersucht, war das Produkt nur teilweise krystallisiert (Platten und feine Nadeln), weshalb wohl auch die Analyse nicht sehr genaue Zahlen ergab. Der Schmelzpunkt war undeutlich und lag etwa bei 190 bis 200°.

Analyse:

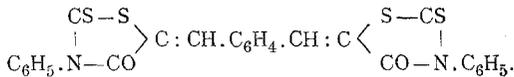
0·155 g Substanz gaben 0·361 g CO₂ und 0·0526 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₀H₁₃O₃NS₂</u>	Gefunden
C	63·28	63·51
H	3·46	3·80

Der Körper gibt wie der vorerwähnte eine prächtige Carmoisinrotfärbung mit Lauge, die auf Säurezusatz einer Gelbfärbung Platz macht.

β-1, 3-Phtalal-bis-γ-phenylrhodanin.¹



Wird Isophtalaldehyd mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Phenylrhodanin in Eisessig einige Zeit gekocht, so beginnt bald die Abscheidung feiner Krystalle, die trotz Siedesteinchen etc. ein starkes Stoßen der Flüssigkeit verursachen, so daß der Prozeß unterbrochen werden muß. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhitzt das Filtrat von neuem, wodurch man fast eine theoretische Ausbeute (einmal 98·3%) an Rohprodukt erhält. Da die Substanz in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, krystallisiert man am besten aus Benzoesäureäthylester um und kocht zur weiteren Reinigung das erhaltene Produkt noch mit Alkohol aus. Man erhält lockere chromgelbe Krystallkuchen, die einen

¹ Die Namengebung dieses komplizierten Körpers stößt auf Schwierigkeiten. Ich würde vorschlagen, den vierwertigen Komplex =CH.C₆H₄.CH= als »Phtalal« zu benennen, wodurch ein ähnliches Verhältnis wie zwischen Benzal und Benzyl angedeutet werden soll. Leider wird der Ausdruck »Phtalyl« nicht für das dem Benzyl entsprechende Radikal -CH₂.C₆H₄.CH₂- gebraucht.

unscharfen Schmelzpunkt von über 360° zeigen. Außer dem genannten Ester wird die Substanz auch von Anilin in der Siedehitze leicht aufgenommen. Die aus heißem Benzol erhaltenen Krystalle zeigen unter dem Mikroskop eigentümliche, gekrümmte, von einem Punkte ausstrahlende feinste Nadeln.

Analyse:

0.159 g Substanz gaben 0.352 g CO_2 und 0.0481 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_4$	Gefunden
C	60.42	60.37
H	3.12	3.38

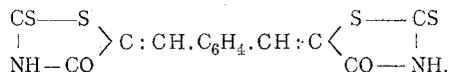
Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

Lösungsmittel Anilin; $K = 32$.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		Gefunden	Berechnet
30.0 g	0.6335 g	0.135°	500	516

Die vorliegende Verbindung beweist, daß sich auch Dialdehyde mit Rhodaninen kondensieren lassen, wodurch ein neuer Typus dieser Körper gegeben ist.

β -1, 3-Phtalal-bisrhodanin.



Durch Vereinigung des Isophtalaldehyds mit Rhodanin in eisessigsaurer Lösung erhalten; das durch Verdunsten des Reaktionsgemisches zurückbleibende Rohprodukt wird zur Entfernung unveränderten Rhodanins mit Wasser ausgekocht und aus viel kochendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es in Gestalt feiner gelber Nadeln, die auch in Aceton etwas löslich sind und sich besonders leicht in Benzoesäureäthylester lösen. Beim Erhitzen im Kapillarrohr tritt bei 240° Sinterung ein, worauf zwischen 260 und 265° Schmelzen unter Zersetzung erfolgt. Die trockene Substanz wird beim

Reiben stark elektrisch und ist deshalb recht schwierig hand-zuhaben.

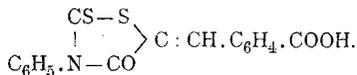
Analyse:

- I. 0·1473 g Substanz gaben 0·249 g CO₂ und 0·030 g H₂O.
 II. 0·1246 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Soda und Chlorat 0·3174 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{14}H_8O_2N_2S_4$	I.	II.
C	46·11	46·09	—
H	2·21	2·28	—
S	35·21	—	35·00

***v*-Phenylrhodanin- β -1, 3-phtalaldehydsäure.**



Diese Verbindung wird wie die vorige aus Phenylrhodanin und Isophtalaldehydsäure erhalten; nach kurzem Erhitzen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einem gelben Krystallkuchen, der nach dem Erkalten abgesaugt und nach dem Auskochen mit Alkohol, der nur wenig auflöst, analysenrein ist. Auch durch Krystallisieren aus siedendem Anilin kann die Substanz gereinigt werden. In den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper wenig löslich. Der Schmelzpunkt ist wie bei allen diesen Phtalsäurederivaten sehr undeutlich und scheint wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens abzuhängen; so wurde einmal ein Schmelzpunkt von 347 bis 348° beobachtet, während ein anderesmal dieselbe Substanz bei 360° nur gesintert, aber nicht deutlich geschmolzen war. Im reinen Zustand bildet der Körper eine leichte, lockere Krystallmasse von cadmiumgelber Farbe.

Analyse:

0·1761 g Substanz gaben 0·3854 g CO₂ und 0·0546 g H₂O.

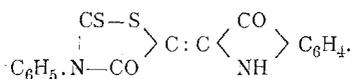
In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{11}O_3NS_2$	
C	59·78	59·68
H	3·25	3·46

Wird die Substanz kurze Zeit mit etwas Lauge unter Zusatz von Alkohol gekocht, die Flüssigkeit dann abgekühlt und angesäuert, so fällt ein krystallinischer weißer Niederschlag aus. Versetzt man nun mit einem Tropfen stark verdünnter Eisenchloridlösung und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, so erhält man eine lebhaft chromgrüne Färbung, welche der durch Spaltung entstandenen Säure $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}$ zukommt, die noch näher untersucht werden wird.

Versuche, die Rhodanine mit dem einfachsten Dialdehyd, dem Glyoxal, zu verbinden, haben bisher zu keinem Resultat geführt.

p-Phenylrhodanin-2-indolindigo.



Da sowohl Aldehyde, wie gewisse Diketone (Phenanthrenchinon) mit den Körpern der Thiazolgruppe unter Wasseraustritt reagieren, so ließ sich ein analoges Verhalten vom Isatin, das ja auch als Diketon aufgefaßt werden kann, vermuten. Der Versuch hat die Annahme bestätigt.

Werden äquimolekulare Mengen von Phenylrhodanin und Isatin mit wenig Eisessig erwärmt, so löst sich bald alles auf, die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb und nach wenigen Minuten erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei von dem Aussehen des Chromtrioxyds. Nach dem Erkalten saugt man ab und erhält meist durch Erhitzen der Mutterlauge noch eine weitere Menge des Körpers. Die Krystalle werden aus siedendem Alkohol, worin die Substanz übrigens recht schwer löslich ist, umkrystallisiert. Beim Abkühlen, beziehungsweise Einengen der alkoholischen Lösung erhält man feine, zusammengelegte Nadelchen oder zerfranste Prismen, die abfiltriert und getrocknet einen schimmernden, papierähnlichen Krystallfilz von prächtig purpurroter Farbe darstellen. Die Substanz ist auch in heißem Benzol, siedendem Eisessig und Benzoessäureäthylester, besonders in letzterem, löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 260° .

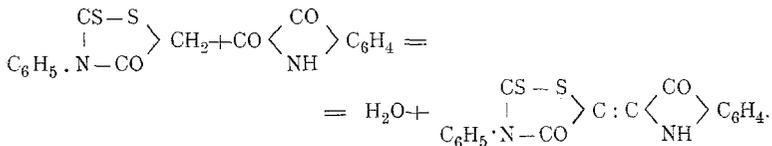
Analyse:

0·1465 g Substanz gaben 0·324 g CO₂ und 0·042 g H₂O.

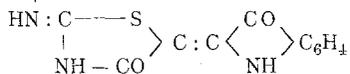
In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₀ O ₂ N ₂ S ₂	Gefunden
C	60·31	60·31
H	2·98	3·21

Die Zusammensetzung beweist, daß das Isatin sich mit dem Phenylrhodanin unter Austritt eines Moleküls Wasser vereinigt hat, so daß über die Konstitution der Verbindung kaum ein Zweifel aufkommen kann:



Isouthiohydantoin-2-indolindigo.



Nach kurzem Erwärmen der Komponenten in Eisessig scheidet sich das Kondensationsprodukt krystallinisch ab. Das Rohprodukt bildet ein chromrotes, schimmerndes Pulver, das in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist, desgleichen in Aceton; besser löst es sich in kochendem Anilin, Eisessig und Benzoesäureäthylester. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es feine, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die abfiltriert, ein braunlichrotes Krystallpulver darstellen. Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen, aber anscheinend schon zersetzt. Zur Analyse wurde die exsikkator-trockene Substanz bei 100° getrocknet, wobei ziemlich starker Gewichtsverlust eintrat. Da durch das Kochen mit Eisessig auch die Möglichkeit vorhanden war, daß sich eine Imino-gruppe des Thiohydantoins gegen Sauerstoff umgetauscht habe, wurde auch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt.

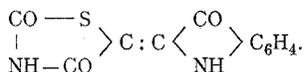
Analyse:

- I. 0·1268 g Substanz gaben 0·2504 g CO₂ und 0·0347 g H₂O.
 II. 0·243 g Substanz gaben 37·3 cm³ N bei 18° und 732 mm.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₇O₂N₃S</u>	Gefunden	
		I	II
C	53·84	53·85	—
H	2·88	3·06	—
S	17·14	—	17·06

Senfölessigsäure-2-indolindigo.



Diese Verbindung wurde in analoger Weise wie die vorige dargestellt. Das Rohprodukt bildet ein rotbraunes, glänzendes Pulver, das in Alkohol, Aceton, Benzoesäureäthylester und Eisessig auch in der Wärme nur wenig löslich ist; besser wird der Körper von siedendem Anilin aufgenommen. Die Substanz färbt sich beim Erhitzen im Kapillarröhrchen über 300° immer dunkler, ist aber bei 370° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert; sie bildete darnach ein orangefelbes Pulver.

Analyse:

0·1587 g Substanz gaben 0·311 g CO₂ und 0·0357 g H₂O.

In 100 Teilen:

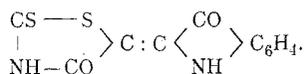
	Berechnet für <u>C₁₁H₆O₃N₂S</u>	Gefunden
H	2·46	2·52

Als die vorstehend beschriebenen Isatinverbindungen schon seit langem dargestellt worden waren, ersah ich bei der Durchsicht der Literatur, daß A. Felix und P. Friedländer¹ schon vor Jahren eine Verbindung von Rhodanin

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 55 bis 79 (1910).

mit α -Isatinanilid erhalten hatten, die von ihnen als 5-Thiazolthiol-2-indolindigo bezeichnet wurde. Es lag nun nahe, diese Verbindung nicht auf dem umständlicheren Wege über das Isatinanilid, sondern direkt durch Kondensation von Isatin und Rhodanin durch Eisessig darzustellen.

Rhodanin-2-indolindigo.



Zur Darstellung werden äquimolekulare Mengen von Rhodanin (2 g) und Isatin (2·2 g) mit etwa 20 cm³ Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Es erfolgt rasch Lösung zu einer bernsteingelben Flüssigkeit, die bald dunkelorange wird. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung von Nadeln, die bald ein starkes Stoßen verursacht. Man läßt erkalten, saugt dann ab und erhitzt das Filtrat von neuem. Zuletzt wird der Eisessig auf dem Wasserbad verjagt und die zurückbleibenden braunschwarzen Krystallkrusten aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten des Alkohols, beziehungsweise beim teilweisen Abdestillieren scheidet sich die Verbindung in kleinen Krystallen aus, die metallisch glänzende Schlieren in der Flüssigkeit hervorrufen. Unter dem Mikroskop erkennt man braune breite Nadeln oder Wetzsteinformen. Abfiltriert, bildet die Substanz ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver von schwachem Bronze glanz. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, über 300° wird das Kapillarrohr undurchsichtig und füllt sich mit dunklem Dampf. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung.

Analyse:

0·1597 g Substanz gaben 0·2959 g CO₂ und 0·0357 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₁H₆O₂N₂S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	50·34	50·53
H	2·31	2·50

Nach der Zusammensetzung und den Eigenschaften der Substanz unterliegt es wohl keinem Zweifel, daß dieselbe mit dem von Felix und Friedländer hergestellten 5-Thiazolthiol-2-indolindigo identisch ist. Ich habe deshalb auch bei der Namengebung der Isatinverbindungen die von Friedländer gebrauchte Bezeichnung »-2-Indolindigo« beibehalten; ob man aber Rhodanin oder Thiazothiol sagt, ist natürlich gleichgültig, doch glaubte ich den bisher so oft gebrauchten Ausdruck des Rhodanins beibehalten zu sollen. Als alleinige Differenz zwischen meinem Körper und dem Friedländer'schen habe ich gefunden, daß sich mein Produkt in Eisessig mit rein brauner Farbe auflöst, während Friedländer von einer »blau-stichig roten Nuance« spricht. Auch mein Körper lieferte, in Soda gelöst, mit hydroschwefligsaurem Natrium eine gelbe Lösung.

Die Einwirkung von Isatin auf Phenylthiohydantoin hat bisher zu keinem einheitlichen Produkt geführt, doch sollen die Versuche gelegentlich wieder aufgenommen werden.
