

Über Aldehydderivate der Rhodanine und ihre Spaltungsprodukte

II. Mitteilung

Von

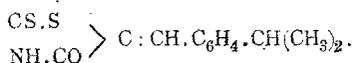
Dr. Ing. Leon Gendelman

Aus dem Laboratorium des Prof. Rud. Andreasch in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Im Anschlüsse an die gleichnamige Arbeit von R. Andreasch¹ wurden einige weitere Aldehydderivate der Rhodanine der Spaltung durch Barytwasser oder durch eine Lösung von Natriumamylat in Amylalkohol unterworfen.

β -Cuminalrhodanin.

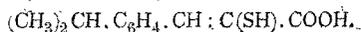


Dieser Körper ist bereits von Bargellini² aus Cuminaldehyd und Rhodanin durch Kondensation mittels Lauge dargestellt worden. Er wurde jetzt nach der Methode von Andreasch durch Sieden der Komponenten in Eisessiglösung hergestellt. Der Körper bildete orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 157° und zeigte die Löslichkeitsverhältnisse, die Bargellini angibt.

Analyse: 0.1423 g Substanz gaben 0.3088 g CO₂, 0.0637 g H₂O.

C₁₃H₁₃ONS₂ Ber. C 59.28, H 4.98; gef. C 59.20, H 5.01.

Sulphydrylisopropylzimtsäure.



Da hier die Spaltung durch Barythydrat zu keinem einheitlichen Produkte führte, wurde das Rhodanin in siedendem Amylalkohol gelöst, beziehungsweise suspendiert und mit der Lösung

¹ Monatshefte für Chemie, 39, 225 bis 246.

² Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 15, I, 181 bis 185; chem. Zentralbl., 1906, I, 1438.

von 3 Äquiv. Natrium in Amylalkohol versetzt; nach kurzem Kochen wurde Wasser zugesetzt, der Amylalkohol abgehoben, die Flüssigkeit zur Entfernung gelösten Amylalkohols mit Äther ausgeschüttelt und die stark alkalische Lösung mit Salzsäure übersättigt. Der ausfallende Niederschlag wurde durch Ausschütteln mit Äther in diesem aufgenommen, der Äther abdestilliert und der krystallinische Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Säure bildete kleine gelbliche Nadeln, die, mit Eisenchlorid und Ammoniak versetzt, eine prächtige dunkelgrüne Thioglykolsäurereaktion gaben.

Analyse: 0·1775 g Substanz gaben 0·4221 g CO₂, 0·0998 g H₂O.

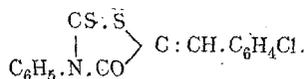
C₁₂H₁₄O₂S Ber. C 64·82, H 6·35; gef. C 64·88, H 6·29.

Disulfid. Wird die alkoholische Lösung der Sulfhydrylpropylzimsäure mit einer alkoholischen Lösung von Jod bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt, so scheiden sich alsbald gelbe Nadelchen ab, die sich auf Zusatz von Wasser noch vermehren. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurden Nadeln vom Schmelzpunkt 190° erhalten, die sich leicht in heißem Alkohol, in Aceton, Chloroform und Benzol lösten, etwas weniger leicht in Äther; da die Sulfhydrylgruppe fehlt, so gibt der Körper keine Thioglykolsäurereaktion mehr.

Analyse: 0·195 g Substanz gaben 0·4738 g CO₂, 0·1052 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₄S₂ Ber. C 65·12, H 5·92; gef. C 65·09, H 5·93.

β-p-Chlorbenzal-ν-phenylrhodanin.



Der Körper wurde in bekannter Weise aus Phenylrhodanin und p-Chlorbenzaldehyd dargestellt und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 148°. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter, besonders in der Wärme, in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton.

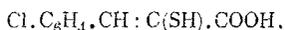
Analyse: 0·1278 g Substanz gaben 0·2709 g CO₂, 0·0846 g H₂O.

C₁₆H₁₀ONS₂Cl Ber. C 57·90, H 3·04; gef. C 57·83, H 3·02.

Molekulargewichtsbestimmung. Die Bestimmung wurde nach der Methode der Siedepunktserhöhung mit Eisessig als Lösungsmittel im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

Siedepunkt 117°, Konstante 25·3.

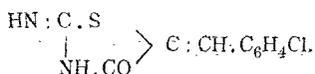
Gewicht des Lösungsmittels.	Gewicht der Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
48 g	0·8978 g	0·14°	338	331·7

Sulphydryl-*p*-chlorzimsäure:

Diese Säure wurde durch Spaltung des Chlorbenzalphenylrhodanins mittels Barythydrat erhalten. Nach dem Ausfällen mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren desselben blieb noch etwas unverändertes Rhodanin beim neugebildeten Körper, das durch Aufnehmen der Säure in verdünnter Lauge, Ausfällen mit Säure usw. abgetrennt werden konnte. Die aus Alkohol umkrystallisierte Säure bildete gelblichweiße Nadeln vom Schmelzpunkt 157°; sie war in Wasser unlöslich, in Chloroform schwer löslich, in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Aceton, besonders in der Wärme, leicht löslich. Mit Eisenchlorid und Ammoniak gibt die Säure eine prächtig grüne Thioglykolsäurereaktion.

Analyse: 0·1222 g Substanz gaben 0·2255 g CO₂, 0·0368 g H₂O.

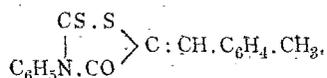
C₉H₇O₂SCl Ber. C 50·33, H 3·29; Gef. C 50·35, H 3·37.

β-*p*-Chlorbenzalthiohydantoin.

Werden Thiohydantoin und *p*-Chlorbenzaldehyd in molekularen Mengen in Eisessig erhitzt, so beginnt alsbald die Ausscheidung des neuen Körpers in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet das Thiohydantoin hochgelbe, in Äther, Chloroform und Benzol schwer lösliche, in Alkohol, Eisessig und Aceton in der Hitze etwas leichter lösliche Nadeln, die sich beim Erwärmen von 230° an zu schwärzen beginnen, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen.

Analyse: 0·1343 g Substanz gaben 0·2483 g CO₂, 0·0363 g H₂O.

C₁₀H₇ON₂SCl Ber. C 50·31, H 2·96; gef. C 50·44, H 3·03.

β-*p*-Toluyden-γ-phenylrhodanin.

Die Substanz wurde aus *p*-Toluylaldehyd und Phenylrhodanin gewonnen und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 136°.

Analyse: 0·1201 g Substanz gaben 0·2879 g CO₂, 0·0459 g H₂O.

C₁₇H₁₃ON₂S₂ Ber. C 65·55, H 4·21; gef. C 65·40, H 4·28.

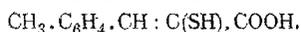
Molekulargewichtsbestimmung. Diese wurde in gleicher Weise wie die vorige Bestimmung mittels Eisessig ausgeführt.

Siedepunkt 118°; Konstante 25·3.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
39 g	0·7569 g	0·149°	330	311·3

Der Körper ist in Wasser unlöslich, in Äther schwer, in Alkohol und Eisessig in der Hitze, in Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich.

Sulphydryl-*p*-methylzimtsäure.



Diese Säure wurde nach derselben Methode wie die oben beschriebene Sulphydrylzimtsäure durch Barytspaltung des entsprechenden Rhodanins erhalten und bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe feine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Äther schwerer, in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig in der Hitze leicht löslich waren. Schmelzpunkt 159°. Mit Eisenchlorid und Ammoniak gibt der Körper eine dunkelgrüne Reaktion.

Analyse: 0·1154 g Substanz gaben 0·2598 g CO₂, 0·0529 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂S Ber. C 61·83, H 5·19; gef. C 61·42, H 5·13.

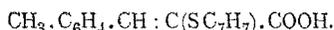
Disulfid. Ein Teil der Sulphydrylmethylzimtsäure wurde durch alkoholische Jödlösung in das Disulfid übergeführt. Die freie Säure bildet feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 212°.

Analyse: 0·0790 g Substanz gaben 0·1825 g CO₂, 0·0367 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₄S₂ Ber. C 62·14, H 4·69; gef. C 62·31, H 5·14.

Die Säure ist in Wasser unlöslich, in Chloroform, Äther, Benzol schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Hitze leicht löslich.

Benzylsulphydrylmethylzimtsäure.



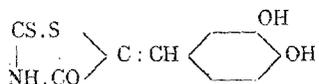
Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Suter¹ dargestellt, indem die Sulphydrylmethylzimtsäure in zehnpromzentiger Lauge gelöst und mit Benzylchlorid geschüttelt wurde. Die ausgefällte Säure wurde in Äther aufgenommen; beim Abdestillieren desselben hinterblieb die Säure in Gestalt kleiner hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 134°.

Analyse: 0·0581 g Substanz gaben 0·1534 g CO₂, 0·0297 g H₂O.

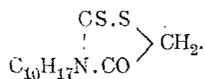
C₁₇H₁₆O₂S Ber. C 71·79, H 5·67; gef. C 72·03, H 5·72.

Die Säure ist unlöslich in Wasser, in der Wärme leicht löslich, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform und Aceton:

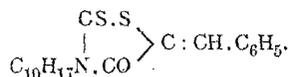
¹ Zeitschrift für physiol. Chemie, 20, 562.

β -3, 4-Dioxybenzalrhodanin.

Beim Erwärmen äquivalenter Mengen von Rhodanin mit Protokatechualdehyd in Eisessig färbt sich die Flüssigkeit bald chocoladenfarben, bei weiterem Sieden scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag der neuen Verbindung ab. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol stellt das Rhodanin ein gelbbraunes Pulver dar, das bei 270° noch nicht schmilzt, in Wasser unlöslich ist, von Äther, Benzol, Chloroform nur wenig, von Aceton und Eisessig in der Siedehitze leicht aufgenommen wird. Der Körper verhält sich wie ein Indikator, indem er sich mit Lauge rotviolett, durch Säure wieder gelb färbt. Versuche, den Körper durch Barytwasser oder Natriumamylat zu spalten, führten nicht zum Ziele.

 ν -Camphylrhodanin.

Bisher wurden eine große Anzahl von Rhodaninen mit Radikalen der Fettkörper oder der aromatischen Reihe dargestellt und untersucht. Es sollte nun auch ein Rhodanin dargestellt werden, welches sich von der hydroaromatischen Reihe ableitet; als Ausgangspunkt wurde das Camphylamin gewählt. Durch Zusammenbringen desselben mit Schwefelkohlenstoff und der äquivalenten Menge von Ätznatron in konzentrierter wässriger Lösung wird leicht das in atlasglänzenden Blättchen krystallisierende camphylthiocarbaminsäure Natrium,¹ C₁₀H₁₇NH.CO.SNa, erhalten. Durch Umsetzung dieses Salzes mit der 1 Molekül entsprechenden Menge Chloressigester in alkoholischer Suspension auf dem Wasserbade wird das neue Rhodanin gebildet, das durch Aufnehmen in Äther und Verdampfen desselben in Gestalt eines dicken rötlichgelben Öles erhalten wurde, welches nicht zum Erstarren zu bringen war. Daß wirklich das Camphylrhodanin vorlag, ergibt sich aus der Zusammensetzung der Aldehydkondensationsprodukte.

 β -Benzal- ν -camphylrhodanin.

Diese Verbindung wird leicht durch Kochen der Komponenten in Eisessig erhalten und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol prächtige hochgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 49 bis 50°.

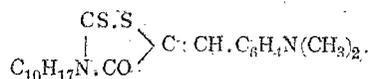
¹ Goldschmidt und Schulhof, Ber. der Deutschen chem. Ges., 19, 713.

Analyse: 0·0662 g Substanz gaben 0·1627 g CO₂, 0·0411 g H₂O.

C₂₀H₂₃ONS₂ Ber. C 67·18, H 6·49; gef. C 67·05, H 6·95.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Eisessig in der Hitze, in Äther, Chloroform und Aceton schon in der Kälte leicht löslich.

β-Dimethylaminobenzal-γ-camphylrhodanin

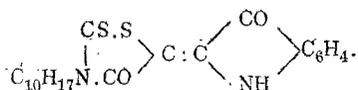


In gleicher Weise aus dem Rhodanin und Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd hergestellt, bildete die Verbindung orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 129°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme leicht, in Äther, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht löslich waren.

Analyse: 0·1317 g Substanz gaben 0·3170 g CO₂, 0·0823 g H₂O.

C₂₂H₂₃ON₂S₂ Ber. C 66·03, H 7·05; gef. C 65·66, H 6·99.

Camphylrhodanin-2-indolindigo.¹



Diese Verbindung wird aus dem Camphylrhodanin und Isatin durch Erhitzen in Eisessiglösung hergestellt. Die dunkelrote Lösung gibt beim Verdampfen des Lösungsmittels und Zusatz von Alkohol prächtige dunkelrote, glänzende Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verbindung erfolgt so, daß 1 O-Atom der einen CO-Gruppe des Isatins sich mit den 2 H-Atomen der Methylengruppe des Rhodanins verbindet, und die Reste sich vereinigen.

Analyse: 0·1834 g Substanz gaben 0·4247 g CO₂, 0·0921 g H₂O.

C₂₁H₂₂O₂N₂S₂ Ber. C 63·27, H 5·57; gef. C 63·17, H 5·62.

Molekulargewichtsbestimmung. Dieselbe wurde nach der Methode der Siedepunkterhöhung mit Eisessig durchgeführt.

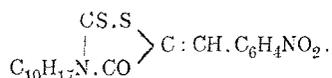
Siedepunkt 118°; Konstante 25·3.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
			Gefunden	Berechnet
33·5 g	0·9608 g	0·20°	363	384·4

¹ Die Bezeichnung wurde der von A. Felix und B. Friedländer, Monatshefte für Chemie, 31, 55, gebrauchten nachgebildet.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig in der Hitze, in Äther und Aceton schon in der Kälte leicht löslich. Schmelzpunkt 205 bis 206°.

β-*m*-Nitrobenzal-γ-camphylrhodanin.



Durch Kondensation von Camphylrhodanin mit *m*-Nitrobenzaldehyd wurden hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 126° erhalten, welche in Wasser unlöslich waren, dagegen von Alkohol und Eisessig in der Hitze, von Äther, Aceton, Chloroform und Benzol schon in der Kälte leicht aufgenommen wurden.

Analyse: 0·1237 g Substanz gaben 0·2697 g CO₂, 0·0623 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₃N₂S₂ Ber. C 59·67, H 5·51; gef. C 59·48, H 5·64.

Man sieht also, daß ein Vertreter der hydroaromatischen Reihe, wie das Camphylamin, sich bei obigen Reaktionen genau so verhält, wie die primären Basen der Fettkörper oder der aromatischen Reihe.