

Zur Kenntnis der Rhodanine und verwandter Verbindungen

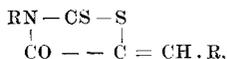
Von
Rudolf Andreasch

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule
in Graz

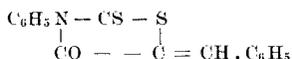
(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Reduktion von Benzalphenylrhodanin; 4-Keto-3-phenyl-5-benzaltetrahydrothiazol.

Die Kondensationsprodukte der Rhodanine mit Aldehyden haben nach der gewöhnlichen Formulierung eine Doppelbindung im Molekül:



es war daher die Möglichkeit gegeben, daß sie bei geeigneter Behandlung Wasserstoff anlagern würden. Der Versuch wurde mit Benzalphenylrhodanin¹



durchgeführt.

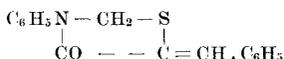
5 g Benzalphenylrhodanin wurden mit Alkohol erwärmt, dazu etwas konz. Salzsäure gegossen, 1.3 g Zinkstaub eingetragen und nun am Rückflußkühler gekocht. Es macht sich bald die Entwicklung von Schwefelwasserstoff bemerkbar; es wird abwechselnd Zinkstaub und HCl zugegeben, bis die Flüssigkeit farblos geworden und die SH₂-Entwicklung aufgehört hat. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten feine Kristallschüppchen in geringer Menge ab. Dieselben sind unlöslich in Wasser, mehr oder minder leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und schmelzen bei 206°.

Anal y s e :

Gef.: 72.52% C; 5.15% H; 5.56% N; 12.09% S.

Ber.: für C₁₆H₁₃ONS: 71.86% C; 4.89% H; 5.24% N; 12.40% S.

Es zeigt sich also, daß der Schwefel der Thioketogruppe herausgeholt und durch H ersetzt wurde, wodurch ein Thiazol-derivat der Konstitution:



¹ Monatsh. f. Chemie, 24, 505 (1903).

entstanden ist, dem die Bezeichnung 4-Keto-3-phenyl-5-benzal-tetrahydrothiazol zukommt. Nach dem Kochen mit Lauge ergibt die Substanz eine grüne „Thioglykolsäurereaktion“, was auf Bildung von Sulphydrylzimtsäure schließen läßt und zugleich ein Beweis für die angenehme Konstitution ist. Daß übrigens der S der Thioketogruppe in den Rhodaninen leicht beweglich ist, wurde durch die Versuche von G. Grä n a c h e r¹ mit Anilin und Phenylhydrazin sowie durch meine Versuche über die Oxydation derartiger Verbindungen² bewiesen.

Reduktion von Phenylrhodanin; 4-Keto-3-phenyltetrahydrothiazol.

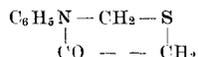
Wird Phenylrhodanin in gleicher Weise in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Zinkstaub behandelt, bis die Lösung farblos geworden ist, dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und der Rest mit Wasser versetzt, so fällt eine weiße, harzige Masse aus, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser zentimeterlange, weiße Nadeln bildet, die einen Schmelzpunkt von 115° aufweisen. Der neue Körper ist löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, auch in Eisessig, daraus in besenartigen Kristallen ausfallend, wenig in Äther.

A n a l y s e :

Gef.: 59.50, 60.33% C; 5.38, 5.42% H; 7.84% N; 18.05% S.

Ber.: für C₉H₉ONS: 60.28% C; 5.06% H; 7.82% N; 17.90% S.

Statt des Zinkstaubes kann man auch amalgamiertes Zinkblech oder Zinnschnitzel verwenden. Dem neuen Körper kommt offenbar die Formel



und die Bezeichnung 4-Keto-3-phenyltetrahydrothiazol zu.

Da die Substanz noch die Gruppe CO—CH₂—S— enthält, ließ sich vermuten, daß dieselbe sich mit Aldehyden kondensieren ließe. Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Eisessig mit und ohne Zusatz von Acetanhydrid wurde stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Reduktion von *p*-Tolylrhodanin; 4-Keto-3-*p*-tolyltetrahydrothiazol.

Die Reduktion wurde mittels amalgamierten Zinks bewirkt, der Alkohol zum Teile abdestilliert und durch Zusatz von Wasser ein Öl gefällt, das beim Reiben mit dem Glasstabe alsbald erstarrte; das Produkt läßt sich aus Alkohol, weniger

¹ Helvetica chimica acta, 3, 158, 159 (1920).

² Monatsh. f. Chemie, 10, 79 (1889) und 39, 420 (1918).

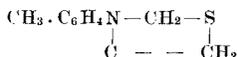
gut aus siedendem Wasser unkristallisieren. Weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 143°.

A n a l y s e :

Gef.: 62.18% C; 5.45% H; 17.40% N; 16.40% S.

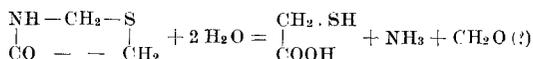
Ber.: für C₁₀H₁₁ONS: 62.12% C; 5.74% H; 17.25% N; 16.60% S.

Die Konstitution ist wohl

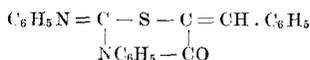


R e d u k t i o n v o n R h o d a n i n .

Es wurde auch der Versuch gemacht, die Muttersubstanz obiger Thiazolderivate, das Ketotetrahydrothiazol, durch Reduktion von Rhodanin herzustellen. Zur Reduktion in wässriger Lösung wurde amalgamiertes Zinn verwendet, das Zinn durch SH₂ ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt. Aus dem syrupösen Rückstand schieden sich Kristalle aus, die sich als Salmiak erwiesen, während der Syrup reichliche Mengen von Thioglykolsäure enthielt. Es ist also das vermutliche Reduktionsprodukt vielleicht unter dem Einflusse der Salzsäure beim Eindampfen vollständig zu Thioglykolsäure und NH₃ hydrolysiert worden, während der nebenbei wahrscheinlich auftretende Formaldehyd nicht nachgewiesen werden konnte:



B e n z a l d i p h e n y l t h i o h y d a n t i o n .



Diese bisher noch nicht dargestellte Verbindung wird leicht durch Erhitzen der Komponenten Diphenylthiohydantoin (10 g) und Benzaldehyd (4 g) in Eisessig (50 g) erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in feinen, mikroskopischen, weberschiffchenartigen Nadeln ab. Da der Körper selbst in kochendem Alkohol sehr wenig löslich ist, benützt man zum Umkristallisieren am besten Aceton. Schmelzpunkt 206°; die Ausbeute betrug etwa 86% der Theorie.

A n a l y s e :

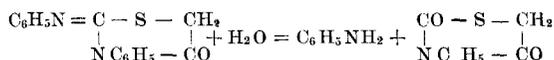
Gef.: 74.34% C; 4.61% H; 7.74% N; 9.86% S.

Ber.: für C₂₂H₁₆ON₂S: 74.11% C; 4.53% H; 7.87% N; 9.00% S.

Nach dem Kochen mit Lauge gibt das Produkt die grüne Eisenreaktion der Sulfhydrylzimtsäure.

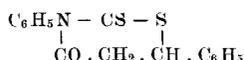
Es wurde auch versucht, das Diphenylthiohydantoin durch Zinn und HCl zu reduzieren, dabei aber nur Phenylsenfö-

glykolid erhalten, es hatte also keine Reduktion, sondern nur Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin stattgefunden:



Das Phenylsenföglykolid wurde durch die Herstellung der Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd und *o*-Nitrobenzaldehyd durch Erhitzen der Komponenten mit Eisessig und Natriumacetat¹ oder nach Ruhemann² durch Kondensation mittels Piperidins indentifiziert.

2-Thio keto-3, 6-phenyl-4-ketotetrahydroazthin.



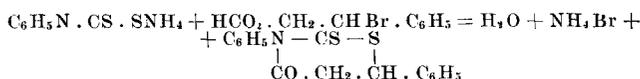
Um Abkömmlinge des Rhodanins ohne Doppelbindung kennenzulernen, wurde die leichter zugängliche β -Bromhydrozimtsäure nach vorheriger Neutralisation mit Natriumbicarbonat auf phenyldithiocarbaminsaures Ammon einwirken gelassen. Das Produkt ergab nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schwach gelbliche, lockere, feine Nadeln, die in Wasser unlöslich waren, sehr wenig von Äther, etwas mehr von Aceton, sehr gut von Benzol aufgenommen wurden. Beim Reiben wird die Verbindung stark elektrisch. Schmelzpunkt 122°.

Anal yse:

Gef.: 63.99% C; 4.31% H; 4.89% N.

Ber.: 64.16% C; 4.38% H; 4.68% N.

Diese Zahlen führen zur erwarteten Formel der Verbindung, die nach der Gleichung



entstanden ist. Die Bezeichnung stößt hier auf Schwierigkeiten, am besten wird man die Substanz nach Langlet³, 2-Thio keto-3, 6-diphenyltetrahydro-1, 3-azthin benennen.

Kocht man eine Probe mit Lauge eine kurze Zeit, säuert dann mit HCl an, gießt die Flüssigkeit zur Entfernung gleichzeitig gebildeten SH₂ in ein Schälchen aus und prüft nach einiger Zeit mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und NH₃, so erhält man eine prächtig burgunderrote „Thioglykolsäure-Reaktion“. Es gibt also die beim Kochen mit Lauge abgespaltene β -Sulphydrylhydrozimtsäure oder β -Sulphydryl-

¹ Monatsh. f. Chemie, 38, 125 (1917) und 39, 420 (1918).

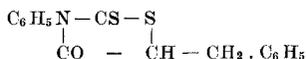
² Journ. of the Chemical society, 45, 117—122; Chem. Zentralbl. 1909, I, 1339.

³ Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., Ergänzungsband I, 744.

phenylpropionsäure $C_6H_5 \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot COOH$ mit Eisenchlorid und Ammoniak eine rote Eisenreaktion.

Die durch Reduktion von α -Sulphydrylzimtsäure erhaltene α -Sulphydrylphenylpropionsäure (β -Phenylthiomilchsäure) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot COOH$ gibt nach Gränacher¹ mit einer Spur von Eisenchlorid und Ammoniak eine rasch vorübergehende kupfervitriolblaue Färbung. Diese Reaktion zeigen die meisten bisher untersuchten Sulphydrylsäuren und habe ich bereits 1879 bei der Beschreibung der Reaktion der Thio glykolsäure² darauf hingewiesen. Wird aber zur Flüssigkeit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt, so tritt eine burgunderrote „Thioglykolsäurereaktion“ ein, die beim Schütteln der Flüssigkeit in der Eprouvette unter Sauerstoffaufnahme dunkler wird; nach einiger Zeit tritt unter Bildung einer Disulfidhydrozimtsäure Entfärbung ein.

Benzyl- γ -phenylrhodanin.



Um auch das entsprechende Derivat der α -Bromzimtsäure kennenzulernen, wurde α -Bromzimtsäure aus Benzylmalonsäure bereitet, diese mit Natriumbicarbonat neutralisiert und auf phenyldithiocarbaminsaures Ammon einwirken gelassen. Als Endprodukt konnte aber nur Diphenylthioharnstoff, der durch Zersetzung des Thiocarbamats entstanden war, abgetrennt werden. Es wurde deshalb ein anderer Weg zur Darstellung des Benzylphenylrhodanins versucht, der in der Anlagerung von α -Sulphydrylhydrozimtsäure an Phenylsenföl besteht. Durch Spaltung von Benzalrhodanin mit Lauge hergestellte α -Sulphydrylzimtsäure wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung mit zweiprozentigem Natriumamalgam reduziert³. Sobald die Reaktion beendet war, was an der auftretenden H-Entwicklung und dem Farbloswerden der Flüssigkeit erkennbar ist, wurde die Lösung angesäuert und die ausfallende Säure in Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wird mit einem kleinen Überschusse von Phenylsenföl mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt wurde, einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, das unveränderte Senföl mit Wasserdampf übergetrieben, worauf das im Wasser zurückbleibende Öl alsbald zu einem halbfesten Kuchen erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden schwach gelbliche, feine Nadeln erhalten, die bei 118–119° unter vorherigem Sintern schmelzen. Dieselben sind löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Äther, sehr leicht schon in der Kälte in Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser.

¹ Helvetica chimica acta, 5, 620 (1922).

² Ber. d. d. chem. Gesellsch., 12, 1391 (1879).

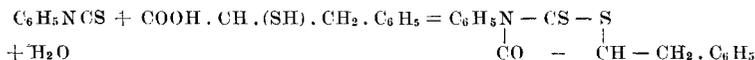
³ Gränacher, Helvetica chimica acta, 5, 620 (1922).

Analyse:

Gef.: 64.29% C; 4.68% H; 21.23% S.

Ber.: 64.16% C; 4.38% H; 21.43% S.

Es ist demnach die Addition in erwünschtem Sinne



vor sich gegangen.

Wird eine Probe mit Lauge gekocht, so gibt die Flüssigkeit nach dem Ansäuern begreiflicherweise die purpurrote Eisenreaktion der α -Sulphydrylhydrozimsäure.

Benzaldithioglykolsäureanilid.

Vergleicht man das vorerwähnte Phenylsenfölglykolid (I) mit dem von *Rizzoli* aus der sogenannten *Jäger* sehen Säure² durch Erhitzen mit Wasser im Schwefelwasserstoffstrome hergestellten Thioglykolsäureanilid (II)



so ließ sich vermuten, daß erstere aus letzterer Verbindung durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd entstehen könne; oder daß daraus durch Einwirkung von Aldehyden unter Ringschließung Thiazolderivate sich bilden könnten.

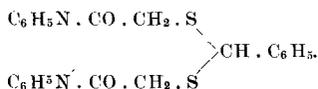
Läßt man auf Thioglykolsäureanilid in Toluol gelöstes Chlorkohlenoxyd im Rohr bei 100° einwirken, so erhält man ein dunkel gefärbtes Harz, das zu keiner weiteren Untersuchung einladet. Kocht man dagegen die Verbindung mit der äquivalenten Menge Benzaldehyds in Eisessiglösung unter Rückfluß, so erhält man beim Erkalten eine reichliche, kristallinische Ausscheidung, die, aus siedendem Alkohol umkristallisiert, einen aus feinen weißen Nadelchen bestehenden Kristallfilz bildet; unlöslich in Wasser, in der Kälte wenig löslich in Äther, Eisessig und Aceton, leichter in der Wärme; Schmelzpunkt 178°.

Analyse:

Gef.: 65.12% C; 5.34% H; 6.83% N; 15.24% S.

Ber.: 65.34% C; 5.25% H; 6.63% N; 15.19% S.

Diese Zahlen führen zur Formel eines Benzaldithioglykolsäureanilids

¹ *Gaz. chim. ital.*, 28, I, 360 (1897); *Chem. Zentralbl.* 1898, I, 296.² Carbaminylthioglykolsäureanilid, *Journ. f. prakt. Chem.* [2] 16, 17 (1877).

Zur Darstellung übergießt man 2 g fein gepulvertes Rhodanin und 2.6 g der Natriumbisulfidverbindung des Isobutylaldehyds mit 60 cm³ Wasser, in dem man zuvor zwei Äquivalente Ätznatron aufgelöst hat; ein Äquivalent dient als Kondensationsmittel, das zweite zum Freimachen des Aldehyds aus seiner Sulfidverbindung. Bald geht alles unter schwacher Erwärmung in Lösung; nach einer halben Stunde säuert man mit Essigsäure an und kristallisiert das ausgeschiedene Kondensationsprodukt aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit erst milchig, wie vom kolloidalen Schwefel, worauf sich bald feine, vierseitige Nadeln von schwach gelblicher Farbe abscheiden. Längeres Kochen mit Wasser ist zu vermeiden, weil dadurch anscheinend Zersetzung eintritt. Schmelzpunkt 128°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig und Aceton, daraus in sechsseitigen Blättchen kristallisierend. Wird die Verbindung mit Lauge gespalten, so tritt nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid und Ammoniak eine prächtig blaue „Thioglykolsäurereaktion“ ein, offenbar von abgespaltener α -Sulphydryl- β -isopropylakrylsäure



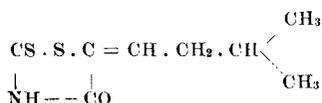
herrührend.

Analyse:

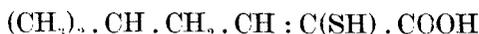
Gef.: 44.97% C; 5.00% H; 7.61% N; 34.46% S.

Ber.: 44.87% C; 4.85% H; 7.48% N; 34.26% S.

Isovalerylenrhodanin.



Dieses bereits von Gränacher¹ aus Rhodanin und Isovalerialdehyd durch Erhitzen in Eisessig erhaltene Kondensationsprodukt wird auch leicht nach demselben Verfahren wie die vorstehend beschriebene Verbindung erhalten. Zur Abscheidung fällt man mit Eisessig aus und engt ein, wobei beim Erkalten die neue Verbindung sich besonders an der Oberfläche der Flüssigkeit als Kristallhaut ausscheidet, die unter dem Mikroskop aus flachen, schiefwinkligen Prismen besteht. Schmelzpunkt 83—85°. Auch hier tritt nach der Spaltung mit Lauge eine prächtigblaue Thioglykolsäurereaktion ein, die also einer α -Sulphydrylisoheptensäure



zukommt.

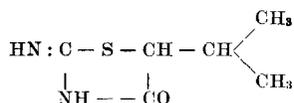
Analyse:

Gef.: 47.62% C; 5.71% H; 7.00% N.

Ber.: 47.71% C; 5.51% H; 6.96% N.

¹ Helvetica chimica acta, 5, 460 (1923).

Isopropylthiohydantoin.



Man erhält die Verbindung leicht, wenn man α -Bromisovaleriansäure oder deren Ester mit Thioharnstoff in alkoholischer Lösung bis zum Verschwinden der Schwärzung durch ammoniakalische Silberlösung erhitzt. Durch Fällen mit Ammoniak werden fettartige Schüppchen erhalten, die aus siedendem Wasser umkristallisiert werden können. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, etwas weniger in Äther und werden aus Aceton in vierseitigen Blättchen erhalten. Schmelzpunkt 229° nach vorherigem Sintern. Nach dem Kochen mit Lauge tritt eine rotbraune Thioglykolsäurereaktion der α -Sulphydrylisovaleriansäure ein.

Analyse:

Gef.: 45.68% C; 6.51% H; 17.85% N.

Ber.: 45.52% C; 6.37% H; 17.71% N.

Über die Thioglykolsäurereaktion.

Diese Reaktion wurde zuerst von mir¹ bei der Thioglykolsäure aufgefunden; später wies P. Claësson² nach, daß ähnliche Eisenreaktionen bei allen eine Sulphydrylgruppe besitzenden Körpern vorhanden sind. Die Reaktion tritt mit roter oder braunroter Farbe auf bei allen Fettsäuren mit α - oder β -Stellung der Sulphydrylgruppe, bei zweibasischen Säuren (z. B. der Thioäpfelsäure); ferner bei fettaromatischen Säuren, die keine Doppelbindung in der Seitenkette enthalten, also bei allen Säuren des Typus $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{COOH}$, wobei R ein Fettradikal, eine Phenyl- oder substituierte Phenylgruppe oder endlich einen Furylrest³ darstellt.

Bei jenen Säuren, die durch Anlagerung von aromatischen Aldehyden an Rhodanine oder verwandte Körper und darauf folgende Alkalisplaltung entstanden sind und daher eine Doppelbindung enthalten nach dem Typus $\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{SH})-\text{COOH}$, wird das Eisen mit prächtig grüner Farbe (smaragd- bis olivengrün) in alkalischer Lösung erhalten, so bei allen untersuchten α -Sulphydrylzimtsäuren und deren Substitutionsprodukten.

Merkwürdigerweise ist die Eisenreaktion bei den eine Doppelbindung besitzenden Fettsäuren, die durch Anlagerung von Fettaldehyden oder Furfurol an Rhodanine und darauf folgende Alkalihydrolyse entstehen, eine prächtig blaue. Werden diese Säuren reduziert und in gesättigte Säuren übergeführt, so

¹ Ber. d. d. chem. Ges., 12, 1391 (1879).

² Ibidem 14, 411 (1882).

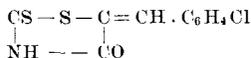
³ Die Reaktion wurde von auch an dem Reduktionsprodukte der Furylsulphydrylakrylsäure, der Furylthiomilchsäure, nachgewiesen.

tritt die rote Eisenreaktion auf. Es mag daran erinnert werden, daß die seinerzeit von mir und Maly* dargestellte Isonitrosothioglykolsäure auch eine blaue Eisenreaktion, aber in saurer Lösung, gibt.

Die folgende kleine Tabelle soll die wichtigsten bisher bekannten Sulphydrylsäuren mit ihren Reaktionen zur Anschauung bringen:

Rote Reaktion	Grüne Reaktion	Blaue Reaktion
Thioglykolsäure.	Sulphydrylzimtsäure ¹¹	Sulphydrylerotonsäure ¹⁷
α - und β -Thiomilchsäure ¹	Sulphydryleinamalzimtsäure ¹²	Sulphydrylisopropylakrylsäure ¹⁸
Cystein ²	Sulphydrylmethoxyzimtsäure ¹³	Sulphydrylisoheptensäure ¹⁹
Sulphydrylbuttersäure ³	Sulphydrylmethylen-dioxyzimtsäure ¹⁴	Sulphydrylfurylakrylsäure ²⁰
Sulphydrylisobuttersäure ⁴	Sulphydryl- <i>p</i> -oxy- <i>m</i> -methoxyzimtsäure ¹⁴	
Sulphydrylisovaleriansäure ⁵	Sulphydryl- <i>o</i> -oxyzimtsäure ¹⁴	
Thioäpfelsäure ⁶	Sulphydryl- <i>p</i> -aminozimtsäure ³	
Sulphydrylweinsäure ⁷	Sulphydryldimethylaminozimtsäure ¹⁴	
Sulphydrylmalceinsäure ⁸	Sulphydrylisopropylzimtsäure ¹⁵	
α - u. β -Sulphydrylhydrozimtsäure ⁹	Sulphydryl- <i>p</i> -chlorzimtsäure ¹⁵	
Furylthiomilchsäure ¹⁰	Sulphydryl- <i>o</i> -chlorzimtsäure ¹⁶	
	Sulphydryl- <i>p</i> -methylzimtsäure ¹⁵	

o-Chlorbenzal- ν -phenylrhodanin.



Im Anschlusse soll noch über einige Verbindungen berichtet werden, die gelegentlich zur Darstellung gelangten und bisher nicht veröffentlicht wurden.

Die im Titel genannte Verbindung wird leicht durch einstündiges Kochen von Phenylrhodanin mit *o*-Chlorbenzaldehyd

* Ber. d. d. chem. Ges. 13, 691 (1880).

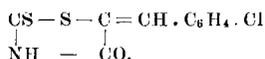
¹ Monatsh. f. Chemie, 6, 836 (1885). ² Jahresbericht f. Tierchemie 1884, 76.

³ Nach eigenen neuen Versuchen. ⁴ Monatsh. f. Chemie, 8, 411 (1817). ⁵ Diese Abhandlung p. 130. ⁶ Monatsh. f. Chemie, 16, 793 (1895). ⁷ Ibid. 18, 57 (1897). ⁸ Ibid. 18, 83 (1897). ⁹ Diese Abhandlung p. 126 u. 127. In neuerer Zeit wurden von Nicolet und Bate, Chem. Zentralbl. 1927, II, 1814, höhere Mercaptosäuren dargestellt, leider fehlt eine Angabe über deren eventuelle Eisenreaktionen. ¹⁰ Diese Abhandlung p. 130. ¹¹ Monatsh. f. Chemie. 10, 81 (1889). ¹² Ibid. 23, 969 (1902). ¹³ Ibid. 32, 18 (1911). ¹⁴ Ibid. 39, 425 ff. (1918). ¹⁵ Ibid. 43, 537 ff. (1922). ¹⁶ Diese Abhandlung p. 132. ¹⁷ Ibid. p. 128. ¹⁸ Ibid. p. 128. ¹⁹ Ibid. p. 129. ²⁰ Monatsh. f. Chemie, 39, 434 (1918).

in Eisessiglösung gebildet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wird ein aus feinen, gelben Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das in Wasser unlöslich, in Aceton sehr leicht, in Äther und Eisessig in der Kälte wenig löslich ist. Schmelzpunkt 140—141°.

A n a l y s e :

Gef.: 58·10% C; 3·40% H; 10·48% Cl; 19·06% S.
Ber.: 57·89% C; 3·04% H; 10·69% Cl; 19·34% S.

o-Chlorbenzalrhodanin.

Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Rhodanin und *o*-Chlorbenzaldehyd in Eisessiglösung wird beim Erkalten ein braunrotes, aus mikroskopischen flachen Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das sich aus Alkohol umkristallisieren läßt; Schmelzpunkt 169°.

A n a l y s e :

Gef.: 47·08% C; 2·80% H; 5·63% N; 13·67% Cl.
Ber.: 46·87% C; 2·37% H; 5·48% N; 13·87% Cl.

 α -Sulphydryl-*o*-chlorzimtsäure.

Wird das *o*-Chlorbenzalphenylrhodanin mit Barytwasser (5 Äquivalente in zehnpromentiger Lösung) durch eine halbe bis eine Stunde gekocht, so entwickelt sich der Geruch nach Phenylsenföl und die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Färbung an. Salzsäure gibt unter Schwefelwasserstoffentwicklung weiße Flocken, die aus mikroskopisch feinen, kurzen Nadeln bestehen. Umkristallisieren aus Alkohol, Schmelzpunkt 119—120°.

A n a l y s e :

Gef.: 50·20% C; 3·51% H; 16·42% Cl; 15·10% S.
Ber.: 50·33% C; 3·29% H; 16·52% Cl; 14·95% S.

Das *o*-Chlorbenzalphenylrhodanin wird also durch die Hydrolyse in Phenylsenföl und α -Sulphydryl-*o*-chlorzimtsäure gespalten. Letztere Säure gibt mit Eisenchlorid die smaragdgrüne Reaktion wie die α -Sulphydrylzimtsäure selbst.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden mit einer Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien aus dem Ertragnisse der Scholz'schen Stiftung ausgeführt, wofür auch an dieser Stelle mein wärmster Dank zum Ausdruck gebracht werden soll.

Schließlich erwächst mir noch die Pflicht, Herrn Hofrat Dr. Friedr. E m i c h meinen Dank abzustatten dafür, daß ich die vorstehenden Versuche in seinem Laboratorium durchführen konnte.