

hol Krystalle vom Schmp. 62° liefert. Diese Substanz ist identisch mit dem bekannten 1-Phenyl-3.5-dimethyl-4-benzolazo-pyrazol¹⁾. Es entsteht auch beim Kochen des Phenylhydrazons mit essigsaurem Phenylhydrazin²⁾ und auch aus Benzolazo-acetylacetonamin beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Ölbade auf 130° oder Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin.

13. Sten Kallenberg: Stereochemie der Rhodanine. I.

(Eingegangen am 6. November 1916.)

Der erste Vertreter der Rhodanine wurde schon im Jahre 1877 von M. Nencki³⁾ durch Umsatz von Chloressigsäure mit Rhodan ammonium erhalten. Da der neue Stoff schwach sauer war, nannte ihn Nencki Rhodaninsäure, und wegen seiner leichten Spaltbarkeit in Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure bei der Einwirkung von Alkalien, faßte er ihn als Rhodanid der Thioglykolsäure auf. In Zusammenhang mit einer kritischen Studie über den Bau der Thiohydantoine und verwandten Verbindungen zogen jedoch Liebermann und Lange⁴⁾ vor, die Rhodaninsäure als Thiazolidin-Derivat (Formel I) anzusehen, und diese Konstitution ist dann dank mehrerer Arbeiten über die Darstellung und Eigenschaften dieser und anderer α -Keto- μ -thioketo-thiazolidine völlig bestätigt worden. Besonders sind viele am Stickstoff substituierte Derivate dargestellt worden, und da diese Derivate nicht mehr sauer reagieren, weil sie keinen Imidowasserstoff enthalten, so schlug R. Andreasch⁵⁾ vor, den Namen Rhodanin kurzweg für die ganze Körperklasse zu verwenden, und dies schien um so zweckmäßiger, weil bald auch entsprechende Hydrate, welche echte Säuren sind, nämlich die Thiocarbin-thioglykolsäuren, bekannt wurden⁶⁾.

Die Rhodanine sind schön krystallisierte Körper, welche in Wasser fast unlöslich und in den meisten anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich sind. Bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien hydratisieren sie sich und gehen in Salze von Thiocarbin-thioglykolsäuren über, aber sie können auch dabei, wenn mit

¹⁾ Beyer u. Claisen, B. **21**, 1702 [1888].

²⁾ Vergl. Bülow u. Schlotterbeck, B. **35**, 2189 [1902].

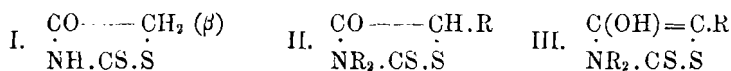
³⁾ J. pr. [2] **16**, 1 [1877]. ⁴⁾ B. **12**, 1588 [1879]. ⁵⁾ M. **25**, 159 [1903].

⁶⁾ B. Holmberg: B. **39**, 3008 [1906]. — J. pr. [2] **79**, 253 [1908] und [2] **81**, 45 [1910]. In diesen Mitteilungen findet man auch die ältere Literatur zitiert. — H. Körner: B. **41**, 1903 [1908].

konzentriertem Alkali oder bei zu hoher Temperatur gearbeitet wird, tiefgreifender zerlegt werden. Auch ist es für das Folgende von Interesse, daß die Rhodanine leicht mit Aldehyden kondensiert werden können, wobei eine Kohlenstoffdoppelbindung zwischen dem β -Kohlenstoffatom des Thiazolkerns und dem Aldehyd-Kohlenstoff entsteht.

Als Darstellungsweisen für die Rhodanine können mehrere Reaktionen in Betracht kommen, aber die bequemsten Methoden dürften die beiden von Holmberg¹⁾ angegebenen sein, nämlich Einwirkung von primären Basen auf Trithiocarbon-diglykolsäure oder homologe Säuren und Anhydrisierung von Thiocarbamin-mercaptosäuren, welche bei Umsetzung von Dithiocarbamaten mit Salzen halogensubstituierter Säuren entstehen. Die letzte Methode erlaubt das Arbeiten in der Kälte, und die Anhydrisierung geht so leicht vor sich, daß es bisweilen unmöglich ist, das Hydrat zu fassen, weil es so schnell Wasser abspaltet, daß auch beim Sauern mit einer starken Mineralsäure nicht das Hydrat, sondern das entsprechende Rhodanin ausgefällt wird. Mitunter erhält man ein Gemisch von Hydrat und Rhodanin, aber in solchen Fällen ist es am zweckmäßigsten, mit einer so schwachen Säure, z. B. Essigsäure, sauer zu machen, daß kein Hydrat ausfallen kann; in dem Maße, wie die kleine Menge in Freiheit gesetzter Säure in Anhydrid übergeht, krystallisiert dieses aus, und weil dadurch das Gleichgewicht in der Lösung gestört wird, so schreitet die Reaktion weiter, und zum Schluß ist alles Hydrat in Rhodanin umgewandelt.

Die Kondensation der Rhodanine mit Aldehyden deutet ja auf eine gewisse Beweglichkeit des β -Wasserstoffs, und ohne dies ist aus Analogiegründen zu erwarten, daß den Rhodaninen, welche ein Wasserstoffatom am β -Kohlenstoff enthalten, auch eine Thiazolin-Konstitution zukommen kann, gemäß den Formeln II und III.



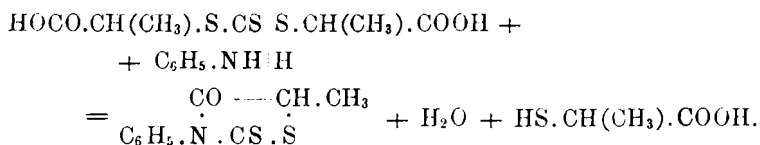
Wie ersichtlich enthält die Formel II ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während dies bei der Formel III nicht der Fall ist, und Versuche, optisch-aktive Rhodanine darzustellen, versprechen daher, einen Einblick in die Tautomerieverhältnisse dieser Körper zu gewähren. Solche Versuche scheinen um so wertvoller, weil wir jetzt besonders dank den Arbeiten von K. H. Meyer²⁾ sehr gut sowohl über Gleichgewichts- als Geschwindigkeitsverhältnisse bei tautomeren

¹⁾ a. a. O.

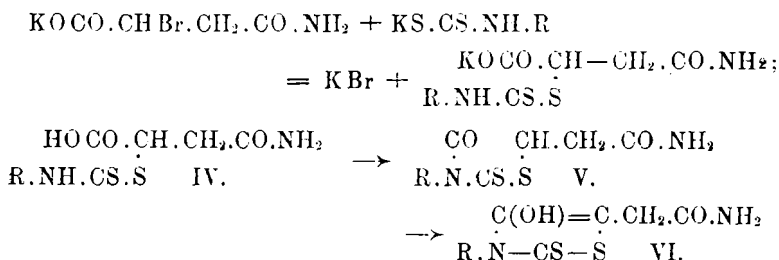
²⁾ A. 380, 212 [1911]; B. 44, 2718 [1911]; 45, 2843 [1912]; A. 398, 49 [1913].

Umlagerungen orientiert sind, und auch weil seit langem in vielen Fällen ein Zusammenhang zwischen Racemisierung und Tautomerie vermutet wurde. Da die Rhodanine in Wasser sehr schwer löslich sind und sich daher in fester Form ausscheiden, beinahe gleich schnell, wie sie entstehen, schien es wahrscheinlich, daß das aus einem aktiven Trithiokohlensäure-Derivat einer Säure oder das aus einer aktiven Thiocarbamin-mercaptosäure entstehende Rhodanin aktiv sein würde, wenn auch zu erwarten war, daß man es leicht, z. B. wie die von H. D. Dakin¹⁾ studierten Hydantoine, in eine inaktive Form überführen könnte.

Auf Veranlassung von Prof. B. Holmberg habe ich daher unternommen, einige optisch-aktive Rhodanine darzustellen, und dabei versuchte ich zuerst, durch Erhitzen von aktiver Trithiocarbon-di- α -milchsäure mit Anilin ein aktives *N*-Phenyl- β -methyl-rhodanin zu erhalten:



Das entstandene Rhodanin war aber völlig inaktiv und auch in allen anderen Eigenschaften mit einem aus inaktiven Materialien dargestellten Präparat identisch; da aber möglicherweise die Erhitzung hierfür verantwortlich zu machen war, versuchte ich dann den anderen Weg, indem ich *l*-Brom-succinaminsäure mit Dithiocarbamaten umsetzte, wonach ich, wo es möglich war, zuerst die primär entstandenen Thiocarbamin-thiomalaminsäuren (IV.) isolierte:



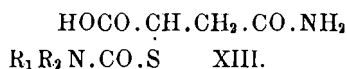
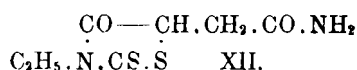
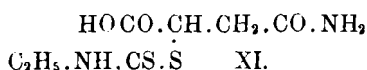
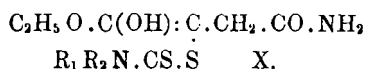
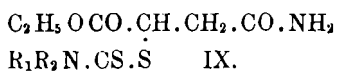
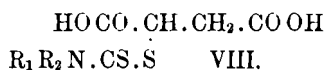
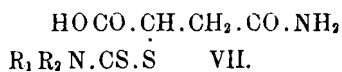
Die Reaktionslösungen waren stets optisch-aktiv, auch nach Beendigung der Umsetzungen, und in den Fällen, wo die Säurehydrate isoliert werden konnten, waren auch sie aktiv, aber die Rhodanine waren inaktiv, zeigten dieselben physikalischen Eigenschaften, wie

¹⁾ Am. 44, 48 [1910].

aus inaktiven Hydraten dargestellte Präparate und gaben nach Behandlung mit Alkalien inaktive Hydrate, die mit aus inaktiver Jod-succinaminsäure dargestellten Säuren identisch waren. Das Stadium V scheint also nicht zu existieren, sondern den Rhodaninen ist die Thiazolinformel VI zuzuschreiben; aber da die Hydrate IV aktiv sind, muß man sich wohl die Sache so vorstellen, daß das Zwischenstadium V äußerst schnell durchlaufen wird.

Wenn man Dithiocarbamate aus einem sekundären Amin mit *l*-brom-succinaminsäuren Salzen umsetzt, so bekommt man Säuren der Formel VII, welche, ähnlich wie die Säuren IV optisch-aktiv sind. Eine gewisse Labilität kommt jedoch auch hier dem asymmetrischen System zu, denn durch Erhitzen mit Wasser oder Säuren geben diese Säuren zweibasische Thiocarbamin-thioäpfelsäuren VIII, die inaktiv sind, so daß eine vollständige Racemisierung während der Verseifung eingetreten ist. Bei Versuchen, sie zu esterifizieren, wurden auch inaktive Ester IX oder X erhalten, was verständlich erscheint, da die Ester hier gewissermaßen den Rhodanin-anhydriden bei den vorigen Säuren entsprechen.

Durch Oxydation mit Permanganat konnte in einigen dieser Säuren der Thiocarbonyl-Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht werden, wodurch eine Carbamin-thiomalaminsäure entstand, die auch optisch-aktiv war (XIII).



Experimentelles.

1. Ausgangsmaterialien.

Als Ausgangsmaterialien für die Herstellung der verschiedenen Rhodanine und Dithiocarbamin-malaminsäuren wurden *l*- β -Brom-succinaminsäure, racemische β -Jod-succinaminsäure und die Kaliumsalze der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren verwendet.

l- β -Brom-succinaminsäure wurde von P. Walden¹⁾ aus Asparagin mit Brom und Stickoxyd usw. hergestellt. Wir haben vorteilhafter statt des Stickoxyds festes Natriumnitrit benutzt.

30 g feingepulvertes Asparagin und 80 g Kaliumbromid werden in 300 ccm 3-n.-Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird mit Eis gekühlt und unter kräftiger Turbinierung allmählich mit 20 g festem Natriumnitrit versetzt. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion zu Ende, die ausgeschiedene Brom-succinaminsäure wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Ausbeute 26 g.

0.6932 g Sbst., in absolutem Alkohol zu 14.96 ccm gelöst, zeigten $2[\alpha]_D^{18} = -6.49^\circ$, $[\alpha]_D^{18} = -70.03^\circ$. Walden beobachtete $[\alpha]_D = -67.12^\circ$ in Alkohol bei $C = 6.66$.

Inaktive Jod-succinaminsäure wurde folgenderweise hergestellt. 8.7 g Natriumjodid, in 40 ccm Aceton gelöst, wird in kleinen Portionen mit 9.2 g *l*-Brom-succinaminsäure versetzt. Die klare Lösung trübt sich allmählich unter Ausscheidung von Natriumbromid. Nach 12 Stunden wird es abgesaugt und mit ein wenig Aceton gewaschen. Die Acetonlösung läßt man freiwillig eindunsten, der feste Rückstand wird in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt. Beim Erkalten krystallisiert die Jodsuccinaminsäure in langen, farblosen Prismen, die bei $118-120^\circ$ nach vorangegangener Braunfärbung schmelzen.

0.2738 g Sbst.: 0.1992 g CO₂, 0.0650 g H₂O. — 0.5878 g Sbst.: 0.5686 g AgJ. — 0.2776 g Sbst.: 11.33 ccm 0.1035-n. HCl. — 0.3270 g Sbst. verbraucht zum Neutralisieren 12.45 ccm 0.1090-n. Baryt.

C₄H₆O₃NJ (243). Ber. C 19.75, H. 2.49, N 5.76, J 52.23, Äquiv.-Gew. 243. Gef. » 19.84, » 2.66, » 5.92, » 52.29, » 241.

Die Säure ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. In Aceton oder absolutem Alkohol gelöst zeigt die Säure keine optische Drehung und mit Kaliumxanthogenat setzt sie sich zu inaktiver Xanthogen-succinaminsäure um²⁾. Während der Reaktion ist also völlige Racemisierung eingetreten, ähnlich wie es der Fall ist, wenn *l*-Brom-bernsteinsäure mit Jodnatrium in Aceton zur Reaktion gebracht wird³⁾.

Die Salze der Dithiocarbaminsäuren sind durch Umsetzung von Kaliumhydroxyd, Schwefelkohlenstoff und primären oder sekundären Aminen hergestellt. Im allgemeinen sind die verschiedenen Salze nicht isoliert worden, sondern die Reaktionsgemische wurden direkt verwendet, wie unten näher beschrieben wird.

¹⁾ B. 28, 2769 [1895]. ²⁾ Privatmitteilung von B. Holmberg.

³⁾ A. Westerlund, B. 48, 1179 [1915].

2. Versuch mit *d*-Trithiocarbon-di- α -milchsäure und Anilin.

2.15 g *d*-Trithiocarbon-di- α -milchsäure¹⁾ wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 1.8 g Anilin versetzt. Das Anilinsalz der Säure schied sich da als eine gelbe Fällung aus. Nach 5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich die Fällung in ein gelbes Öl verwandelt. Es liefert aus heißem Alkohol kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die bei 116° schmolzen und als *N*-Phenyl- β -methyl-rhodanin identifiziert wurden.

0.2153 g Sbst.: 0.4438 g BaSO₄.

C₁₀H₉ONS₂ (223.2). Ber. S 28.74. Gef. S 28.38.

In absolutem Alkohol oder Aceton gelöst zeigt sich das Rhodanin als völlig inaktiv und ist auch in anderen Eigenschaften vollständig identisch mit dem aus inaktiver Trithiocarbon-di- α -milchsäure²⁾ hergestellten.

3. Die *d*-Äthyl-dithiocarbamin-malaminsäure und ihr Anhydrid.

12.5 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser werden mit 8.2 g chlorwasserstoffsäurem Äthylamin und 7.8 g Schwefelkohlenstoff versetzt und während ein paar Stunden kräftig turbiniert. Man erhält dann eine gelbrote Lösung, die das Kaliumsalz der Äthyl-dithiocarbaminsäure enthält. 19.6 g *l*-Brom-succinaminsäure werden mit Soda in 100 ccm Wasser neutralisiert. Die beiden Lösungen werden gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 12 Stunden zeigt das Reaktionsgemisch im 2-dm-Rohr 2 α _D = + 19.50°, und bei weiterem Stehen ändert sich die Drehung nicht wesentlich. Unter kräftigem Umrühren wird dann die Lösung sauer gemacht, wobei eine schwach gelb gefärbte Fällung sich bildet, die möglichst schnell abgesaugt wird. Ausbeute 20 g. Das Rohprodukt wird gereinigt durch Lösen in Aceton und nachherige Fällung mit Chloroform, wobei kleine, farblose Blätter vom Schmp. 112–113° entstehen (Formel XI).

0.2173 g Sbst.: 0.2808 g CO₂, 0.1018 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.3486 g BaSO₄.

C₇H₁₂O₃N₂S₂ (236.3). Ber. C 35.55, H 5.13, S 27.14.

Gef. » 35.24, » 5.24, » 26.83.

Die Substanz läßt sich nicht gut mit Baryt und Phenolphthalein titrieren, aber sie löst sich doch in einer Natriumcarbonatlösung unter Kohlensäure-Entwicklung. Dieses Verhalten und die Analysen beweisen, daß wir es hier mit der freien Äthyl-dithiocarbamin-malaminsäure zu tun haben.

¹⁾ Von B. Holmberg durch Spaltung der inaktiven festen Säure (J. pr. [2] 71, 293 [1905]) mit aktiven Phenäthylaminen erhalten und zu meiner Verfügung gestellt.

²⁾ B. Holmberg, J. pr. [2] 81, 401 [1910].

0.2698 g Sbst. in Aceton zu 14.96 ccm gelöst zeigten $2\alpha_D = +1.97^\circ$, $[\alpha]_D = +55.6^\circ$.

Die Säure anhydriert sich sehr leicht. Läßt man eine Lösung eines Alkalisalzes der Säure stehen, so bilden sich auf dem Boden des Gefäßes bald lange, hellgelbe Prismen, die sich bei näherer Untersuchung als das Anhydrid der Säure zeigen, während die Lösung alkalisch wird, was zur Folge hat, daß ein anderer Teil der Säure zersetzt wird. Noch leichter geht die Anhydridbildung vor sich, wenn man die Lösung erwärmt oder mit Essigsäure sauer macht. Man erhält dann das Anhydrid oder Rhodanin (*N*-Äthyl- β -rhodanin-acetamid, Formel XII) als eine schwach gelb gefärbte, feinkörnige Masse. Dieselbe wird durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Schmp. $107-108^\circ$.

0.1934 g Sbst.: 0.2720 g CO_2 , 0.0850 g H_2O . — 0.2102 g Sbst.: 0.4414 g BaSO_4 . — 0.2822 g Sbst.: 31.6 ccm N (18.5° , 771 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (218.3). Ber. C 38.48, H 4.63, S 29.38, N 12.84.
Gef. » 38.36, » 4.92, » 29.04, » 13.03.

Das Rhodanin ist äußerst schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther. Seine Lösung in Aceton ist optisch-inaktiv.

4.3 g feingepulvertes Rhodanin gaben mit 40 ccm 0.49-*n*. Natriumhydroxyd eine tiefrote Lösung, die nach Senföl roch. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure unter kräftigem Umrühren sauer gemacht, wobei eine beinahe farblose Fällung sich ausschied, die möglichst schnell abgesaugt, abgepreßt, in Aceton gelöst und mit Chloroform gefällt kleine, farblose Blätter vom Schmp. $108-109^\circ$ darstellte. In Aceton zeigte sich die Substanz inaktiv und war also identisch mit der weiter unten beschriebenen inaktiven Äthyl-dithiocarbamin-malaminsäure.

Mit Kaliumpermanganat wird die Säure tiefgreifend zersetzt.

4. Inaktive Äthyl-dithiocarbamin-malaminsäure.

Diese Säure ist in ähnlicher Weise wie die entsprechende aktive Säure aus inaktiver Jod-succinaminsäure und Kalium-äthyl-dithiocarbamat hergestellt worden. Das Rohprodukt wurde aus Aceton mit Chloroform als kleine, farblose Blätter vom Schmp. $108-109^\circ$ gefällt.

0.2064 g Sbst.: 21.1 ccm N (17° , 768 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (236.3). Ber. N 11.86. Gef. N 11.93.

Diese Säure gibt anhydriert dasselbe Rhodanin wie die aktive Äthyl-dithiocarbamin-malaminsäure.

5. Die Phenyl-dithiocarbamin-malaminsäure und ihr Anhydrid.

Die Säure anhydriert sich sofort, wenn man sie aus ihren Salzen durch andere Säuren in Freiheit setzt.

10.6 g *l*-Brom-succinaminsäure wurden mit Soda in 25 ccm Wasser neutralisiert und mit 10 g Ammoniumdithiocarbamat¹⁾ in 100 ccm Wasser versetzt. Die Reaktion verläuft unter sehr schwacher Wärmeentwicklung und Abscheidung von *s*-Diphenylthioharnstoff. Nach 14 Stunden wurde der Thioharnstoff abgesaugt, wonach das Filtrat im 2-dm-Rohr $2\alpha_D = +11.23^\circ$ zeigte. Diese Drehung blieb auch nach weiteren 24 Stunden konstant. Die Lösung wurde dann mit Schwefel- oder Essigsäure sauer gemacht und die schwach gelb gefärbte Fällung abgesaugt; das Drehungsvermögen des Filtrats war jetzt auf $2\alpha_D = +1.95^\circ$ gesunken. Die Fällung ergab aus warmem Alkohol dünne, grüngelbe Tafeln vom Schmp. $171-173^\circ$ (unseharf).

0.2920 g Sbst.: 0.5332 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1974 g Sbst.: 0.3440 g BaSO₄. — 0.4324 g Sbst.: 38.6 ccm N (18° , 765 mm).

C₁₁H₁₀O₂N₂S₂ (266.3). Ber. C 49.57, H 3.79, S 24.08, N 10.52.

Gef. » 49.80, » 3.87, » 23.94, » 10.33.

Das Rhodanin ist ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig und optisch-inaktiv.

4 g Rhodanin wurden in etwas Wasser aufgeschlämmt und mit Ammoniak gesättigt. Das Rhodanin löste sich allmählich, und an seiner Stelle schieden sich kleine, farblose Blätter aus, 1.5 g. Sie erwiesen sich durch Schmelzpunkt (152°) und Analyse als Phenylthioharnstoff.

Durch Ammoniak ist also der Thiazolidinring gesprengt worden und das primär entstandene Hydrat somit weiter zerlegt, wobei Phenylthioharnstoff und wahrscheinlich Thiomalaminsäure gebildet wurden. Es ist nicht gelungen, letztere zu isolieren, aber auf eine Thiosäure deutet die mit Ferrichlorid und Ammoniak charakteristische Farbenreaktion.

Das aus inaktiver Jod-succinaminsäure und Ammoniumdithiocarbamat dargestellte Rhodanin war in Bezug auf Schmelzpunkt und andere physikalische Eigenschaften mit dem hier beschriebenen identisch.

6. Aktive Diäthyl-dithiocarbamin-malaminsäure.

12.5 g Kaliumhydroxyd werden in 50 ccm Wasser mit 11 g chlorwasserstoffsäurem Diäthylamin und 7.8 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Eis gekühlt und während einer Stunde kräftig turbi-

¹⁾ Nach G. Heller und W. Bauer hergestellt. J. pr. [2] 65, 365 [1902].

niert. Der Schwefelkohlenstoff geht in Lösung, und man bekommt eine schwach gelbe Lösung des Kaliumsalzes der Diäthyl-dithiocarbaminsäure. Dazu wird eine Lösung von 19.6 g *l*-Brom-succinaminsäure, die in 100 ccm Wasser mit Soda neutralisiert ist, gesetzt. Unter schwacher Wärmeentwicklung trübt sich die Lösung ein wenig. Nach 24 sowie 48 Stunden zeigte sie $2\alpha_D = -3.17^\circ$. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht, wobei ein schwach grünliches Öl sich ausschied, das durch kräftiges Umrühren in eine wegen Verunreinigungen graue, krystallinische Masse überging. Ausbeute 23 g. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Säure in kleinen, farblosen Prismen, die unter Zersetzung bei $126-128^\circ$ schmelzen.

0.1982 g Sbst.: 0.2950 g CO_2 , 0.1108 g H_2O . — 0.1976 g Sbst.: 0.3475 g BaSO_4 . — 0.1809 g Sbst.: 17.1 ccm N (22° , 771 mm). — 0.1602 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 6.01 ccm 0.1010-n. Baryt.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (264.3).

Ber. C 40.86, H 6.12, S 24.27, N 10.60, Äquiv.-Gew. 264.3.

Gef. » 40.59, » 6.26, » 24.16, » 10.81, » 263.9.

Die Säure ist schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem, ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, nicht oder beinahe unlöslich in Äther und Kohlenstofftetrachlorid. Aus ihren Salzlösungen wird sie durch Essigsäure gefällt.

0.1941 g Sbst. in absolutem Alkohol zu 14.96 ccm gelöst zeigten $2\alpha_D = -0.45^\circ$ $[\alpha]_D = -18.8^\circ$.

Äthylester. 10 g feingepulverte Säure wurden in 75 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt und unter guter Kühlung mit Eis wurde trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die Säure löst sich dabei vollständig. Nach Stehen in zugedecktem Gefäß während 24 Stunden wurde die Lösung in kaltes Wasser gegossen, wobei ein farbloses Öl sich ausschied. Im Eisschrank krystallisiert das Öl allmählich. Ausbeute 8.8 g. Das Produkt wurde mit verdünnter Sodalösung von anhaltender Säure befreit und aus warmem Alkohol in kleinen, farblosen Prismen erhalten, die bei $85-86^\circ$ schmelzen.

0.1932 g Sbst.: 0.3182 g CO_2 , 0.1210 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (292.3). Ber. C 45.15, H 6.91.

Gef. » 44.92, » 7.01.

0.5193 g Sbst. in absolutem Alkohol zu 14.96 ccm gelöst zeigten $2\alpha_D = \pm 0^\circ$.

Der Ester ist leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, schwerer löslich in Äther.

Zersetzungen der Säure. Erwärmt man eine wäßrige Lösung der Säure längere Zeit auf dem siedenden Wasserbade, so spaltet sich die Amidogruppe ab, und es bildet sich das saure Ammoniumsalz der entsprechenden Dithiocarbamin-äpfelsäure, welche sich indessen als völlig inaktiv zeigt.

7.2 g feingepulverte Diäthyl-dithiocarbamin-malaminsäure wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man eine gelb gefärbte Lösung erhielt, die nach Abkühlen mit Schwefelsäure versetzt wurde. Dabei schied sich ein farbloses Öl ab. Es erstarrte durch Reiben mit einem Glasstab allmählich zu kleinen Tafeln. Ausbeute 4.5 g. Aus heißem Alkohol lieferten sie kleine, farblose Prismen, die bei $109-111^{\circ}$ schmolzen.

0.1312 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 9.74 ccm 0.1010-n. Baryt.
— 0.2684 g Sbst.: 13.6 ccm N (22° , 756 mm).

$C_9H_{15}O_4NS_2$ (265.3). Ber. N 5.28, Äquiv.-Gew. 132.7.
Gef. » 5.68, » 133.4.

Auch beim Erhitzen in angesäuerter wäßriger Lösung erleidet die Diäthyl-dithiocarbamin-malaminsäure dieselbe Umwandlung.

Beim Erhitzen in alkalischer Lösung erleidet die Diäthyl-dithiocarbamin-malaminsäure eine merkwürdige Umwandlung, denn sie spaltet dann die ganze Dithiocarbaminsäure-Gruppe ab, und man erhält als Rückstand das Halbamid der Fumarsäure.

10 g Säure in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt, wurden mit 75.2 ccm 1.01-n. Kaliumhydroxyd versetzt. Nach 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade erhielt man eine gelbliche Lösung, aus der bei Zusatz von Schwefelsäure ein braungefärbtes Öl sich ausschied, das sich allmählich in eine krystallinische Masse verwandelte. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhielt man die Substanz in kleinen, farblosen Prismen, die unter Zersetzung und Dunkelfärbung bei $216-218^{\circ}$ schmolzen.

0.2322 g Sbst.: 0.3514 g CO_2 , 0.0915 g H_2O . — 0.2275 g Sbst.: 24.6 ccm N (22° , 764 mm). — 0.1766 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 15.25 ccm 0.1010-n. Baryt.

$C_4H_5O_3N$ (115.1). Ber. C 41.70, H 4.39, N 12.17, Äquiv.-Gew. 115.1.
Gef. » 41.63, » 4.41, » 12.25, » 114.7.

Die Substanz war schwefelfrei. Schmelzpunkt, Äquivalentgewicht und Analysen zeigen, daß die Substanz die Fumaraminsäure war.

Mit Ammoniak wurde keine Spaltung erzielt.

Oxydation der Säure: Wird die Säure mit einer Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert, so wird der am Kohlenstoff mit doppelter Bindung haftende Schwefel gegen Sauerstoff vertauscht, und man erhält somit eine Diäthyl-carbamin-thiomalaminsäure.

10 g Säure wurden mit Soda in 50 ccm Wasser neutralisiert, mit Eis gekühlt und unter Durchleiten von Kohlensäure und Umrühren allmählich 325 ccm von einer 5-proz. Kaliumpermanganatlösung zugefügt. Nach zwölf Stunden wurde filtriert und mit Schwefelsäure sauer gemacht. Nach einigen Tagen hatten sich kleine, farblose Tafeln gebildet. Ausbeute 3 g. Die neue Säure krystallisierte aus heißem Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln, die unter Zersetzung bei $144-145^{\circ}$ schmolzen.

0.1336 g Sbst.: 0.2124 g CO_2 , 0.0774 g H_2O . — 0.1914 g Sbst.: 0.1750 g BaSO_4 . — 0.2566 g Sbst.: 25.7 ccm N (23°, 751 mm). — 0.1333 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 5.31 ccm 0.1010-n. Baryt.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (248.3).

Ber. C 43.51, H 6.51, S 12.92, N 11.28, Äquiv.-Gew. 248.2.

Gef. » 43.36, » 6.48, » 12.56, » 11.10, » 248.6.

0.1308 g Sbst. in absolutem Alkohol zu 14.96 ccm gelöst zeigten $2\alpha_D = +1.29^\circ$ $[\alpha]_D = +74.3^\circ$.

7. Inaktive Diäthyl-dithiocarbamin-malaminsäure.

24.3 g inaktive Jod-succinaminsäure wurden in 100 ccm Wasser mit Soda neutralisiert und mit der auf S. 98 erwähnten Kaliumdiäthyl-dithiocarbamat-lösung gemischt und nach 12 Stunden mit Schwefelsäure sauer gemacht. Ein farbloses Öl schied sich aus, das durch kräftiges Umrühren krystallinisch erstarrte. Ausbeute 23 g. Aus heißem Alkohol wurde die Substanz in kleinen, farblosen Prismen erhalten, die unter Zersetzung bei 131–132°, also ein wenig höher als die aktive Säure schmolzen.

0.2146 g Sbst.: 0.3204 g CO_2 , 0.1166 g H_2O . — 0.1737 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 766 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (264.3). Ber. C 40.86, H 6.12, N 10.61.

Gef. » 40.72, » 6.08, » 10.51.

Der Äthylester wurde in derselben Weise wie bei der aktiven Säure hergestellt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte er den Schmp. 85–86°.

0.1964 g Sbst.: 0.3240 g CO_2 , 0.1232 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}_2$ (292.3). Ber. C 45.15, H 6.91.

Gef. » 44.99, » 7.02.

Der Ester zeigt also denselben Schmelzpunkt wie der aus der entsprechenden aktiven Säure dargestellte Ester und ist auch im übrigen Verhalten mit ihm identisch.

Mit Kaliumpermanganat in ähnlicher Weise wie die aktive Säure behandelt, entsteht aus der inaktiven Säure die inaktive Diäthyl-thiocarbamin-malaminsäure. Sie krystallisiert aus Alkohol in kleinen, kugelförmig angeordneten farblosen Prismen. Schmp. 139–140°.

0.1762 g Sbst.: 0.1690 g BaSO_4 . — 0.1290 g Sbst. verbrauchten zum Neutralisieren 4.77 ccm 0.1090-n. Baryt.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (248.3). Ber. S 12.92, Äquiv.-Gew. 248.3.

Gef. » 13.17, » 248.1.

Stockholm, Technische Hochschule, Oktober 1916.