

Erhitzen). 2 g desselben in 300 ccm Wasser aufgeschüttelt, verd. Natriumcarbonat-Lösung bis zur Lösung zugesetzt. Mit Eisessig zunächst vorsichtig neutralisiert, dann ein starker Überschuß zugegeben und vorsichtig umgerührt. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystallnadeln vom Schmp. 176° (bei schnellem Erhitzen) aus. Mit Eisessig 10 Min. gekocht, nehmen sie wieder den Schmp. 192° an.

0.2379 g Sbst. (Schmp. 176°): 0.5227 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: in 22.81 g Eisessig: Depression 0.104°.

C₁₁H₈O₅. Ber. C 60.00, H 3.66, Mol.-Gew. 220. Gef. C 59.94, H 3.90, Mol.-Gew. 216.

0.2528 g Sbst. (Schmp. 192°): 0.5576 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.1313 g Sbst. in 21.31 g Eisessig: Depression 0.110°.

C₁₁H₈O₅. Ber. C 60.00, H 3.66, Mol.-Gew. 220. Gef. C 60.17, H 4.03, Mol.-Gew. 218.

Salicylsäure-maleiniden-ätherester
(Salicylsäure-α', α'-[α-oxo-dihydro-furanyl]-ätherester).

5 g Fumarsäurechlorid und 6.5 g Dinatriumsalicylat in 50 ccm absol. Äther 10 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Filtriert, Rückstand mit Äther, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Salicylsäure-Reaktion gewaschen. In verd. Natriumcarbonat-Lösung unter Schütteln kalt gelöst, filtriert, mit Essigsäure gefällt. Fein krystallinischer Niederschlag des Ätheresters, Schmp. 204°, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Eisessig.

0.1064 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 0.0753 g Sbst. in 21.82 g Eisessig: Depression 0.065°.

C₁₁H₆O₅. Ber. C 60.55, H 2.77, Mol.-Gew. 218. Gef. C 60.36, H 3.00, Mol.-Gew. 207.

Salicylsäure-1.2-dibrom-maleiniden-ätherester
(Salicylsäure-α', α'-[α-oxo-β, β'-dibrom-dihydro-furanyl]-ätherester).
(Bearbeitet von W. Dähnert.)

1 Mol. 1.2-Dibrom-maleinsäurechlorid gelangten mit 2 Mol. Na-Salicylat in absol. Äther am Rückflußkühler 24 Stdn. zur Umsetzung. Filtriert, Rückstand mit Äther, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Salicylsäure-Reaktion gewaschen. Löst sich nicht in kalter Natriumcarbonat-Lösung. Aus Eisessig krystallisiert der Ätherester in Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1051 g Sbst.: 0.1055 g AgBr.

C₁₁H₄O₅Br₂. Ber. Br 42.52. Gef. Br 42.72.

433. H. P. Kaufmann und J. Liepe: Additionsreaktionen des Rhodans (II).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Die große Ähnlichkeit des von E. Söderbäck¹⁾ zuerst in freiem Zustand dargestellten Rhodans mit den Halogenen veranlaßte den einen von uns, eine Rhodan-Titration der Enole zu versuchen. Die Haftfestigkeit des Schwefels ließ eine sekundäre Reaktion analog der bei der Brom-Titration den Gleichgewichtszustand *keto-enol*-tautomerer Gemische oft erheblich störenden Halogenwasserstoff-Abspaltung fraglich erscheinen. Vorher mußte jedoch der Beweis erbracht werden, daß die Analogie des freien Rhodans mit den Halogenen sich auch auf Additionsreaktionen erstreckt.

Es ist uns in der Tat gelungen, in zahlreichen Fällen²⁾ Rhodan an mehrfache Bindungen anzulagern. So entstand z.B. aus Äthylen und Rhodan das bekannte 1,2-Dirhodan-äthan vom Schmp. 90°, Acetylen ließ sich rhodanieren — die nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde in Aussicht gestellt —, Styrol gab 1-Phenyl-1,2-dirhodan-äthan, Allylalkohol ein bereits bekanntes Dirhodanid und *p*-Methoxy-propenyl-benzol das noch nicht beschriebene 1-*p*-Methoxy-phenyl-1,2-dirhodan-propan. Acetessigester reagierte gleichfalls mit freiem Rhodan und auch die für eine evtl. indirekte Rhodan-Titration notwendige Bindung überschüssigen Rhodans an β -Naphthol war auf Grund der raschen Bildung des 1-Rhodan-naphthols-(2) vom Schmp. 68–70° anzunehmen.

Auf diesen Versuchen fußend, hat der eine von uns gemeinsam mit G. Wolff mittlerweile die quantitative Bestimmung von Enolen mit Rhodan in einigen Fällen durchführen können. Die Versuche, über die im Zusammenhang mit anderen Beispielen der Rhodanometrie berichtet werden soll, lassen jedoch erkennen, daß die nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen mögliche Rhodan-Titration von Enolen in bezug auf allgemeine Anwendbarkeit und rasche Ausführung der Brom-Titration von K. H. Meyer nicht an die Seite gestellt werden kann.

Quantitative Versuche mit Rhodanlösungen werden durch die große Neigung des Rhodans zur Polymerisation erheblich erschwert. Diese verläuft bei höherer Temperatur und im Sonnenlicht besonders rasch. Eine ca. $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung in Tetrachlorkohlenstoff zeigte nach 3 Stdn. bei Siedetemperatur nur noch 24% des ursprünglich vorhandenen Rhodans, im Sonnenlicht 90%, bei Abschluß des Tageslichtes blieb sie nahezu unverändert. Nach 24-stdg. Stehen im Sonnenlicht (im Uviolglas-Gefäß) war der Gehalt an freiem Rhodan auf weniger als die Hälfte zurückgegangen, während die im Dunkeln aufbewahrte Lösung nur rund 5% eingebüßt hatte³⁾. Als wir in der Absicht, eine Beziehung zwischen dem Dissoziationsgrad des Lösungsmittels und der Polymerisationsgeschwindigkeit zu finden, Lösungen des Rhodans in anderen Lösungsmitteln in gleicher Weise untersuchten, zeigte sich, daß in Äther das freie Rhodan im Sonnenlicht unter Bildung stark riechender Rhodanierungsprodukte, die noch untersucht werden, verschwindet, was im diffusen Tageslicht nicht der Fall ist. Diese erhöhte chemische Reaktivität des Rhodans im kurzwelligen Licht, die in Anbetracht der sonstigen Analogie zu den Halogenen nicht verwunderlich erscheint, haben wir daraufhin bei verschiedenen Rhodanierungen mit Erfolg benutzt⁴⁾.

Die Versuche über Additionsreaktionen des Rhodans haben wir fortgesetzt, in der Erkenntnis, damit eine wertvolle Methode der präparativen Darstellung vieler Rhodanide und daraus erhältlicher Derivate (Mercaptane, Disulfide, Sulfonsäuren, Senföle usw.) gefunden zu

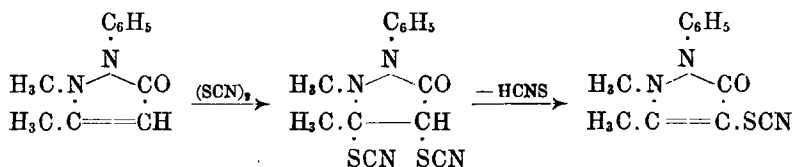
²⁾ Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 [1923].

³⁾ Auf die Wiedergabe der durch Tabellen und Kurven — an Hand von Versuchen des Hrn. Hansen-Schmidt — veranschaulichten Polymerisation des freien Rhodans in verschiedenen Lösungsmitteln wird im Interesse der Raumsparnis verzichtet.

⁴⁾ Nach brieflicher Mitteilung hat Hr. E. Söderbäck zu gleicher Zeit und unabhängig von uns die Photoaktivität des Rhodans festgestellt. Er benutzte sie zu — noch nicht veröffentlichten — Versuchen der Anlagerung des Rhodans an Acetylen.

haben. Die Auswahl der zu rhodanierenden Stoffe war durch Versuche des einen von uns auf dem Gebiet der Arzneimittel-Synthese — die physiologische Wirkung nach Einführung der Rhodan-Komponente interessierte — gegeben.

Versetzt man eine Lösung von Antipyrin in Chloroform mit Rhodan in gleichen Lösungsmittel, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich unter Gelbfärbung. Auf Zusatz von Äther scheidet sich ein schweres Öl ab, das nach einiger Zeit zu einer nahezu weißen, flockigen Masse erstarrt. Sie wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen, wobei rhodanwasserstoffsäures Antipyrin vom Schmp. 123° in Lösung geht. Der in Äther unlösliche Rückstand gibt aus Benzol oder Aceton das gut krystallisierte 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-rhodan-5-pyrazolon (in der Folge kurz 4-Rhodan-antipyrin genannt) vom Schmp. 148° in guter Ausbeute:



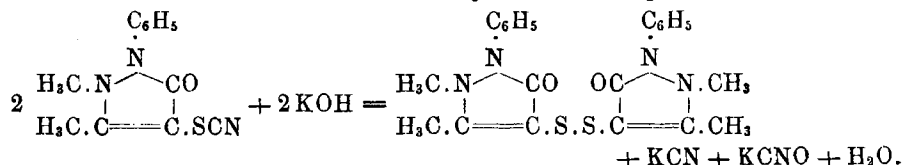
Während bei der Bromierung des Antipyrins nach Knorr⁵⁾ ein beständiges Dibromprodukt entsteht, das erst bei Zugabe von Wasser sich unter Bromwasserstoff-Abspaltung in das Monobromid umwandelt, spielt sich dieser Prozeß bei der Rhodanierung wesentlich rascher ab. Die abgespaltene Rhodanwasserstoffsäure gibt Veranlassung zur Bildung des rhodanwasserstoffsäuren Antipyrins, dessen Menge in verschiedenen Lösungsmitteln wechselt. Wendet man Äther bei der Darstellung an, so ist seine Menge größer als in Chloroform, ein Beweis dafür, daß die Geschwindigkeit der Abspaltung von Rhodanwasserstoff vom Lösungsmittel abhängig ist. In Chloroform-Lösung bildet sich zunächst in primärem Reaktionsverlauf hauptsächlich die Dirhodanverbindung, während in Äther der schneller abgespaltene Rhodanwasserstoff mit noch nicht umgesetztem Antipyrin reagieren kann.

Der tiefe Schmelzpunkt des Rohproduktes führte zu der Feststellung, daß auch eine Beimengung von rhodanwasserstoffsäurem 4-Rhodan-antipyrin vorliegt, dessen Beseitigung sich jedoch erübrigt, da es — wie bei der Herstellung aus den Komponenten festgestellt wurde — bereits beim Umkrystallisieren rückläufig zerfällt.

Die Konstitution des erhaltenen Stoffes vom Schmp. 147—148° wurde durch Darstellung des gleichen Rhodanids aus 4-Brom-antipyrin und Kaliumrhodanid bestätigt. Als wir bei einem weiteren Versuch das Rohprodukt der Umsetzung von Antipyrin und Rhodan aus 96-proz. Alkohol umkrystallisierten, erhielten wir das Rhodanid nur in schlechter Ausbeute, während sich die Mutterlauge beim Stehen über Nacht bemerkenswert veränderte. Sie roch intensiv nach einem Senföl, daneben nach Cyanwasserstoff und hatte derbe hellgelbe Krystalle ausgeschieden. Die Umlagerung des Rhodanids in ein Senföl, das nicht fest wurde und nicht unzersetzt zu destillieren war, überrascht nicht, doch war die Abspaltung von Cyanwasserstoff und die damit in Zusammenhang stehende Bildung eines

⁵⁾ A. 238, 215 [1889], 293, 61 [18996].

neuen krystallisierten Stoffes zu erklären. Letzterer ist in kaltem Alkohol nahezu unlöslich, läßt sich jedoch in der Wärme daraus umkrystallisieren. Die entstehenden blaßgelben (nahezu weißen), sechsseitigen Tafeln schmelzen bei 256° und erwiesen sich auf Grund der Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung als Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfid. Sein Auftreten ist zurückzuführen auf eine hydrolytische Spaltung durch den benutzten wasserhaltigen Alkohol. Die große Neigung zur Bildung des Disulfids konnte auch bei dem Verhalten des 4-Rhodan-antipyryns gegenüber wäßrigem Alkali beobachtet werden. Löst man dieses in einer genügenden Menge Wasser, läßt auf Handwärme abkühlen und setzt einige Tropfen Kalilauge hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort hellgelb, und in Kürze krystallisiert das beschriebene Disulfid in schönen Krystallen bereits nahezu rein aus. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Der gebildete Cyanwasserstoff war nach Ansäuern des Filtrats sofort zu erkennen. Der Nachweis des Cyanates wird in der infolge der Schwerlöslichkeit des Rhodanids stark verd. Lösung unsicher, denn der nach C. A. Schneider⁶⁾ erbrachte Nachweis von Cyanat neben Cyanid ist nur in konz. Lösungen einwandfrei. Daher wurde das Rhodanid in wenig Wasser aufgeschlämmt, gelinde erwärmt und dazu Kalilauge (1:2) gesetzt. Nach Absaugen des einen Schmp. von 251° (nach dem Umkrystallisieren: 256°⁹⁾ zeigenden Niederschlags wurde im Filtrat die Blausäure durch einen lebhaften Strom von Kohlendioxyd verjagt, mit Alkohol versetzt und das gebildete Kaliumcarbonat entfernt. Mit Kobaltacetat gab das alkoholische Filtrat darauf die für Cyanate charakteristische intensive lasurblaue Färbung. Die leichte Spaltung des Antipyryl-rhodanids durch Alkali ist bemerkenswert. Das Phenyl-rhodanid läßt sich zwar auch zum Thiophenol verseifen, doch sind hier wesentlich kräftigere Mittel nötig⁷⁾. Auch über das 4-Mercapto-antipyryrin, dessen Zinkchlorid-Verbindung bei der Reduktion des Rhodanderivates mit Zink und Salzsäure entsteht, ist das Disulfid zu erhalten⁸⁾.

Addition und Substitution von freiem Rhodan verlaufen bei weitem träger als die des Broms. Das Verhältnis des Rhodans zu den Halogenen läßt sich beispielsweise in der Reaktion mit dem Hydrokollidin-dicarbonsäure-äthylester gut charakterisieren. Letzterer nimmt 7 Chlor-, 4 Bromatome⁹⁾ und 2 Rhodanreste auf, während Jod ohne Einwirkung ist. Das Kollidin-dicarbonsäure-äthylester-dirhodanid konnte aus freiem Rhodan und dem Hydrokollidin-dicarbonsäure-äthylester in Krystallen vom Schmp. 114–115° leicht erhalten werden.

⁶⁾ B. 28, 1450 [1895]. ⁷⁾ B. 7, 1753 [1874], 23, 739 [1890].

⁸⁾ F. v. Konek erwähnt das Antipyryldisulfid (B. 53, 1666 [1920]), doch ist uns das Original seiner Untersuchungen (Mathm. és term. tud. Ert., Budapest, 25, 363 [1907]) nicht zugänglich. Ein Vergleich mit dem von uns dargestellten ist daher nicht möglich.

⁹⁾ Hantzsch, A. 218, 18 [1883].

Umsetzungen mit dem freien Rhodan sind in hohem Maße von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. Auf Grund der quantitativen Verfolgung der Rhodan-Addition an Enole fanden wir, daß in Nitro-methan (als Beispiel eines Lösungsmittels hoher dissoziierender Kraft) die Addition außerordentlich schnell verlief. Neben der Anwendung des Sonnenlichtes erweist sich außerdem die Beeinflussung durch bestimmte Katalysatoren als günstig. Da Eisenrhodanid nach E. Söderbäck¹⁰⁾ in organischen Lösungsmitteln in einem Gleichgewicht der beiden Formen: $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_2 + \text{SCN}$ vorliegt, so ist es zur Übertragung des Rhodans besonders geeignet. Während sich Salicylsäure unter den üblichen Versuchsverhältnissen gegenüber freiem Rhodan völlig passiv verhielt, ließ sich durch Zusatz einer geringen Menge Eisenpulver in Nitromethan-Lösung eine Rhodan-salicylsäure vom Schmp. 168°, die wir als 2-Oxy-5-rhodan-benzoesäure ansprechen, erhalten.

Beschreibung der Versuche.

4-Rhodan-antipyrin.

Auf Zusatz von 1.2 g Rhodan in Chloroform zu 2 g Antipyrin im gleichen Lösungsmittel tritt sofort Gelbfärbung auf. Wasserfreier Äther fällt ein schweres Öl, das bei Abkühlung unter kräftigem Reiben mit dem Glasstab sich in eine nahezu weiße Masse umwandelt. Diese läßt nach dem Absaugen und Ausziehen mit heißem Äther 0.2 g rhodanwasserstoffsäures Antipyrin vom Schmp. 125° zurück. Weiße, seidenglänzende Nadeln.

0.2062 g Sbst.: 0.1998 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. S 12.97. Gef. S 13.

Der in Äther unlösliche Rückstand bildet nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol weiße Krystalle des 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-rhodan-5-pyrazolons vom Schmp. 147—148°. Ausbeute 1.5 g.

0.1524 g Sbst.: 0.1482 g BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{S}$. Ber. S 13.1. Gef. S 13.3.

Führt man den gleichen Versuch in Äther unter Abkühlung aus, so fällt sofort ein blaßgelber Niederschlag, der, in der beschriebenen Weise aufgearbeitet, 0.5 g rhodanwasserstoffsäures Antipyrin und 1.2 g 4-Rhodan-Antipyrin ergab.

Rhodanwasserstoffsäures Antipyrin.

1. 2 g Antipyrin scheiden in schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von 1 g Rhodankalium das rhodanwasserstoffsäure Antipyrin als weiße Fällung ab. Aus Wasser von 70° krystallisieren glänzende Nadeln vom Schmp. 123°, identisch mit der oben beschriebenen Verbindung. Ausbeute 2 g. 2. 2 g Antipyrin, in Wasser gelöst, werden mit der molekularen Menge frisch hergestellter wäßriger Rhodanwasserstoffsäure versetzt. Die entstandene Fällung krystallisiert aus Äther, wie oben beschrieben. Schmp. 123°. Ausbeute 1.8 g.

Rhodanwasserstoffsäures 4-Rhodan-antipyrin.

1. Eine ätherische Lösung von 1 g rhodanwasserstoffsäurem Antipyrin gelangte mit 0.5 g freiem Rhodan in Äther zur Umsetzung. Über Nacht schied das Gemisch Krystalle vom Schmp. 84° aus. 2. 1 g in Äther aufgeschlämmtes 4-Rhodan-antipyrin wurde mit einem reichlichen Überfluß von Rhodanwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt. Das Reaktionsprodukt schied nach 4 Stdn. das rhodanwasserstoffsäure 4-Rhodan-antipyrin vom Schmp. 84° aus. Beim Versuch des Umkrystallisierens trat Abspaltung von Rhodanwasserstoffsäure ein. Es kam deshalb das Reaktionsprodukt zur Analyse.

¹⁰⁾ A. 419, 217 [1918].

0.1016 g Sbst.: 0.1622 g BaSO_4 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{S}_2$. Ber. S 21.1. Gef. S 21.9.

4-Rhodan-antipyrin aus 4-Brom-antipyrin.

4 g 4-Brom-antipyrin, hergestellt nach L. Knorr¹¹⁾, in wäßriger Lösung mit 1.5 g Rhodankalium einmal aufgekocht, schied nach 12-stdg. Stehen lange, weiße Nadeln vom Schmp. 147° ab. Zur Gewinnung des noch in geringer Menge gelösten Anteils wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und mit Äther gefällt. Ausbeute 4 g. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem auf oben beschriebenen Weg hergestellten gleichen Stoff ergab keine Depression.

Bis-[1-phenyl-2.3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-disulfid.

10 g Antipyrin wurden mit 6 g Rhodan in Äther umgesetzt, die ausgeschiedene hellgelbe Fällung aus 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3.2 g des 4-Rhodan-antipyrins. Die Mutterlauge roch nach 12 Stdn. intensiv nach Senföl und Cyanwasserstoff und schied 1.8 g des in großen, 6-seitigen Tafeln krystallisierenden Disulfids ab, dessen Schmp. nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 256° lag.

0.1254 g Sbst.: 0.1312 g BaSO_4 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. S 14.6. Gef. S 14.4.

Mol.-Gew. in Campher (nach Rast): $M = 400 \cdot (100.00626) : (5.5 \cdot 1.0114)$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$. Ber. M 438. Gef. M 450.

2.45 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) 4-Rhodan-antipyrin wurden in einer genügenden Menge Wasser heiß gelöst, die Lösung auf Handwärme abgekühlt und mit 100 ccm $\frac{n}{100}$ -Kalilauge versetzt. Aus der schwach gelben Flüssigkeit schieden sich schöne Krystalle ab, die, abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und öfters aus Alkohol umkrystallisiert, bei 256° schmelzen. Krystallform und Aussehen wie bei dem oben beschriebenen Disulfid, ein Misch-Schmelzpunkt ergibt keine Depression.

1 g 4-Rhodan-antipyrin in 5 ccm Wasser aufgeschlämmt, 1 ccm Kalilauge (1 : 2) zugegeben, kräftig durchgeschüttelt und gelinde erwärmt. Der Schmelzpunkt des abgesaugten Niederschlags ist auf 251° heraufgegangen, nach dem Umkrystallisieren auf 256°. Durch das Filtrat wird ein lebhafter Strom von Kohlendioxyd geleitet, bis der auftretende intensive Geruch nach Cyanwasserstoff völlig verschwunden ist. Auf Zusatz von Alkohol fällt reichlich Kaliumcarbonat aus; nach Filtration erzeugt Kobaltacetat eine sehr intensive lasurblaue Färbung. Rhodanwasserstoff war nicht nachzuweisen.

Chlorzink-Doppelsalz des 4-Mercapto-antipyrins.

2 g 4-Rhodan-antipyrin werden in alkoholischer Lösung mit Zink- und Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abfiltrieren des unveränderten Zinks fällt beim Verdünnen mit viel Wasser das Chlorzink-Doppelsalz als weißer flockiger Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 1.8 g.

0.1218 g Sbst.: 0.0590 g $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S} + \text{ZnCl}_2$. Ber. Zn 17.7. Gef. Zn 18.3.

1.8 g des Chlorzink-Doppelsalzes scheiden nach Auflösen in Alkohol und Zusatz von Bleiacetat einen gelben Niederschlag ab, der nach dem Abfiltrieren in alkohol. Aufschwämmung mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Nach Einengen der von Bleisulfid befreiten Lösung hinterließ eine Schmiere, aus der mit wenig Alkohol in Kältemischung zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln erhalten werden konnten. Sie verschmierten beim Trocknen auf dem Tonteller und wurden heiß in Alkohol erneut gelöst. Der Geruch des Mercaptans verschwindet nach kurzem Erwärmen, bei Abkühlung scheiden sich bei 250° schmelzende Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 256° schmelzen. Bei einem zweiten Versuch trat auf Zusatz von Wasserstoff-

¹¹⁾ A. 293, 61 [1896].

superoxyd zu der aus dem Bleisalz gewonnenen alkohol. Mercaptanlösung Gelbfärbung und Ausscheidung des oben beschriebenen Disulfids sofort ein. Wurde mit Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit erwärmt, so machte sich weitgehende Zersetzung bemerkbar, zu erkennen an dem auftretenden Geruch nach Phenol.

Kollidin-dicarbonsäure-äthylester-dirhodanid.
(Bearbeitet von M. Thomas.)

10 g Hydrokollidin-dicarbonsäure-äthylester in Chloroform wurden mit einer Rhodanlösung, aus 10 g Brom und 33 g Bleirhodanid im gleichen Lösungsmittel hergestellt, versetzt. Das Gemisch blieb im Dunkeln solange stehen, bis freies Rhodan nicht mehr nachzuweisen war. Man filtriert, zieht den Niederschlag mit Chloroform erschöpfend aus, dampft das Lösungsmittel ab und nimmt mit Methylalkohol kalt auf. Nach dem Filtrieren scheidet die Lösung beim Eintropfen in viel kaltes Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert war, das gelblich gefärbte Kollidin-dicarbonsäure-äthylester-dirhodanid ab, das nach 2-maligem Wiederholen der Umscheidung bei 115° unter Aufblähen und Zersetzung schmilzt. Löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Ausbeute 6 g.

0.3115 g Sbst.: 0.3806 g BaSO₄.

C₁₆H₁₉O₄N₃S₂. Ber. S 16.8. Gef. S 16.78.

Rhodanwasserstoffsaurer Kollidin-dicarbonsäure-äthylester: 2 g des Esters in Äther mit 0.5 g Rhodanwasserstoffsäure versetzt. Die entstehenden Krystalle, monokline, parallelipedische Tafeln sind nach dem Auswaschen mit Äther völlig weiß und analysenrein. Schmp. 133°, Ausbeute nahezu quantitativ, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform und Wasser.

0.1954 g Sbst.: 0.1448 g BaSO₄.

C₁₄H₁₉O₄N₃HSCN. Ber. S 9.88. Gef. S 10.18.

Rhodan-salicylsäure. (Bearbeitet von M. Thomas.)

9 g scharf getrocknetes Bleirhodanid werden in 25 ccm Nitro-methan durch Turbinieren gut suspendiert, unter Eiskühlung 4.68 g Brom zuge tropft. Das Filtrat fließt in eine Aufschlammung von 1 g Salicylsäure und 0.1 g Eisenpulver (Ferrum reductum) in Nitro-methan. Die entstandene dunkelrote Lösung bleibt ungefähr 8 Tage stehen, wobei die anfangs noch erkennbaren Nadeln der Salicylsäure verschwinden und sich ein violetter, glänzender Bodenkörper absetzt. Läßt sich freies Rhodan nicht mehr nachweisen, so wird im Vakuum bei höchstens 30° das Lösungsmittel abgetrieben, der braunrote, pulverige Rückstand mit Äther versetzt und mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt. An der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ist polymerisiertes Rhodan zu beobachten. Filtriert und mit Äther gewaschen, die Salzsäure mit dem gleichen Lösungsmittel extrahiert, die gesammelten Extrakte eingedampft. Der gepulverte Rückstand wird mit wenig hochsiedendem Ligroin ausgezogen, unveränderte Salicylsäure und geringe Mengen eines stickstoffhaltigen Nebenproduktes werden dadurch entfernt. Nimmt man mit wenig siedendem Benzol auf, so scheidet sich bei schnellem Abkühlen die Rhodan-salicylsäure in schönen Blättchen von fettigem Glanz, monoklin kristallisiert und doppelbrechend, Schmp. 167—168°, ab. Die Mutterlauge wird zu erneuter Extraktion benutzt. Ausbeute 0.5 g. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, in Wasser erst beim Erwärmen. Mit Eisen(3)-chlorid Rotfärbung.

0.1359 g Sbst.: 8.56 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1601 g Sbst.: 0.1906 g BaSO₄.

C₈H₅O₃SN. Ber. N 7.18, S 16.41. Gef. N 7.20, S 16.32.