

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(V. Mitteilung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

In Fortsetzung früherer Versuche¹ wurde auch die vom Phenylhydrazin sich ableitende Rhodaninsäure dargestellt und einige Aldehydkondensationsprodukte derselben untersucht. Durch den Eintritt der Phenylaminogruppe in den Komplex der Rhodaninsäure lässt sich ein größeres Kuppelungsvermögen mit Diazoverbindungen erwarten, worüber noch Versuche im Gange sind.

Das zu dem Versuche notwendige phenyldithiocarbazinsaure Ammonium wurde nach der Vorschrift von Heller und Bauer² durch Zusammenbringen von 21.6 g Phenylhydrazin, 50 g alkoholischem Ammoniak, 10 g wässrigem Ammoniak, 18 g Schwefelkohlenstoff und 30 cm³ Äther bereitet. Die nach einer Stunde abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkoholäther, zuletzt mit reinem Äther gewaschen und sofort zur Umsetzung mit Chloressigsäureäthylester nach Miolati v. Braun³ benutzt. Das dithiocarbazinsaure Salz wurde zerrieben, mit Alkohol überschichtet und die einem Molekül entsprechende Menge (oder ein kleiner Überschuss) von Chloressigsäureäthylester zutropfen gelassen; unter starker Erwärmung beginnt die Reaktion, zu deren Vollendung noch einige

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 499.

² Journal für prakt. Chemie, 65, 388.

³ Ann. Chem. Pharm., 262, 82, und Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 35, 3387.

Zeit im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt wird. Zum Kolbeninhalt wird nun Wasser gesetzt, das den aus Salmiak bestehenden Kristallbrei löst und ein grünlich gefärbtes Öl abscheidet, welches beim Schütteln und Abkühlen des Kolbens plötzlich erstarrt. Das etwas schmierige Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und die Lösung teilweise der freiwilligen Verdunstung überlassen. Durch ziemlich mühsame fraktionierte Kristallisation konnten zwei Körper isoliert werden: eine in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Substanz *A* und ein in bernsteingelben, kristallinischen Krusten auftretender, schwerer löslicher Körper *B*.

Substanz *A*.

Dieselbe bildet getrocknet eine lockere, wollige Masse, aus zentimeterlangen Nadeln bestehend; solange die Substanz nicht rein ist, hinterläßt sie beim Auflösen in Alkohol und Filtrieren am Filter eine sehr geringe Menge eines orange gefärbten organischen Körpers. Die Substanz kann außer durch Umkristallisieren aus Alkohol auch durch Eingießen der heißen alkoholischen Lösung in Wasser und längerem Stehen der anfangs milchigen Flüssigkeit gut kristallisiert erhalten werden.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, besonders in der Wärme; sehr leicht wird die Substanz schon in der Kälte von Aceton aufgenommen, während sie sich in Petroläther (Siedepunkt 60 bis 80°) auch in der Siedehitze als ziemlich schwer löslich erweist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109° (unkorrigiert).

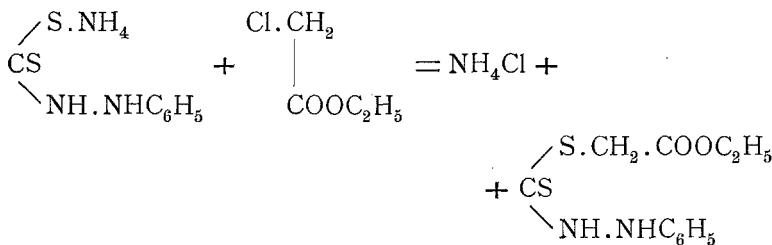
Die Analyse ergab:

- I. 0·2368 g Substanz ergaben beim Verbrennen im Schiffchen und Über- schichten mit Kaliumbleichromat und vorgelegtem Bleichromat 0·4238 g CO_2 und 0·1096 g H_2O , entsprechend 0·11588 g C und 0·01096 g H.
- II. 0·2066 g Substanz gaben 19·7 cm³ N bei 19° C. und 732·9 mm Druck, entsprechend 0·02174 g N.
- III. 0·2536 g Substanz lieferten 0·4535 g CO_2 und 0·117 g H_2O , entsprechend 0·12366 g C und 0·01305 g H.
- IV. 0·1892 g Substanz gaben 0·3248 g BaSO_4 nach dem Glühen mit Soda und Chlorat, entsprechend 0·04459 g S.

In 100 Teilen:

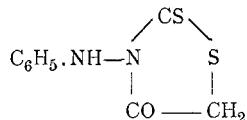
	Berechnet für <u>C₁₁H₁₄O₂N₂S₂</u>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C ₁₁	132	48·83	48·81	—	48·77
H ₁₄	14·11	5·22	5·14	—	5·13
O ₂	32	11·84	—	—	—
N ₂	28·08	10·39	—	10·52	—
S ₂	64·12	23·72	—	—	23·57
Mol.	270·31	100·00			

Die gefundene Zusammensetzung entspricht nicht der erwarteten Rhodaninsäure, sondern einem Körper, der die Elemente eines Moleküls Alkohol mehr enthält; er ist also ohne Ringschließung aus den beiden Komponenten entstanden, ähnlich wie die Urethanverbindungen in den Versuchen von v. Braun:¹



Man kann daher den gebildeten Körper Phenylidithiocarbazinessigsäureäthylester nennen.

v-Phenylaminorhodaninsäure²



Körper *B*. Der oben erwähnte zweite Körper, der aber stets in geringerer Menge als der Körper *A* entsteht und bei einem Versuch überhaupt nicht beobachtet wurde, bildet mikro-

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 35, 3387.

² Beziiglich der Bezeichnungsweise siehe die Anmerkung Monatshefte für Chemie, 24, 500.

skopische, undeutlich ausgebildete Kristallkörper, welche zu dünnen Krusten von bernsteingelber Farbe vereinigt sind. Trotzdem der Körper in reinem Zustande in Alkohol viel schwerer löslich ist als die Substanz *A*, wurde er bei der ersten Kristallisation in den Mutterlaugen von *A* aufgefunden, was vielleicht durch gleichzeitig vorhandene fremde Stoffe, die seine Löslichkeit beeinflussen, zu erklären wäre.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Äther in der Kälte, leichter in der Wärme, leicht löslich in kaltem Aceton und fast unlöslich auch in siedendem Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

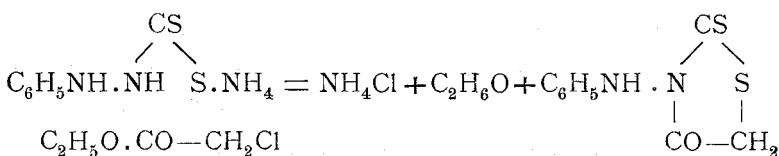
Die Analyse ergab:

- I. 0.2058 g Substanz gaben, wie oben verbrannt, 0.3648 g CO_2 und 0.0676 g H_2O , entsprechend 0.0994 g C und 0.00751 g H.
 - II. 0.210 g lieferten nach dem Glühen mit Soda und Chlorat 0.4388 g BaSO_4 , entsprechend 0.05965 g S.
 - III. 0.240 g lieferten 27.5 cm^3 N bei 20° C . und 732 mm Druck, entsprechend 0.0303 g N.

In 100 Teilen:

Berechnet für <u>$C_9H_8ON_2S_2$</u>		Gefunden		
		I.	II.	III.
C_9	108	48·16	48·30	—
H_8	8·06	3·60	3·65	—
O	16	7·13	—	—
N_2	28·08	12·52	—	—
S_2	64·12	28·59	—	28·4
Mol.	224·26	100·00		

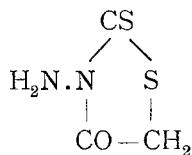
Die Substanz stellt daher wirklich die gesuchte Rhodaninsäure dar, welche nach dem Schema:



entstanden ist.

Es wäre allerdings die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß die Ringschließung an der zweiten NH-Gruppe unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes erfolgt sei; die große Ähnlichkeit der Aldehydkondensationsprodukte mit denen der wirklichen Rhodaninsäure lassen aber kaum einen Zweifel über die Konstitution der Verbindung aufkommen. Übrigens soll dieselbe durch Verwendung von unsymmetrischem Methylphenylhydrazin noch näher bewiesen werden.

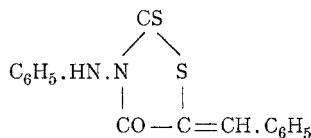
Da die vorliegende Rhodaninsäure als das Phenylsubstitutionsprodukt einer vorläufig noch hypothetischen, vielleicht aus dem Hydrazin zu gewinnenden ν -Aminorhodaninsäure



erscheint, wird man ihr passenderweise den Namen ν -Phenylaminorhodaninsäure beilegen können.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß die Phenylaminorhodaninsäure auch aus dem vorbeschriebenen Ester durch Erhitzen auf 110° oder noch besser beim Erhitzen desselben mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid gebildet werden kann; doch ist die Ausbeute hiebei, besonders im ersteren Falle infolge der Bildung schmieriger Nebenprodukte, keine günstige.

β -Benzyliden- ν -Phenylaminorhodaninsäure



Dieser Körper entsteht sowohl aus der eben beschriebenen Rhodaninsäure als wie aus dem Ester der offenen Kette, wenn man dieselben mit etwas mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge Benzaldehyd und etwas Eisessig am Rückflußkühler durch etwa eine halbe Stunde zum Sieden bringt. Das auskristallisierte und aus der Mutterlauge durch Wasser

ausgefällte Kondensationsprodukt wird aus viel heißem Alkohol umkristallisiert und bildet danach sehr schöne, goldgelbe, feine, wollige Nadelchen, ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Äther, leichter in Eisessig, am leichtesten wird es von Aceton aufgenommen, während Petroläther in der Kälte fast gar nichts davon löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°.

Da die Kondensationsprodukte aus dem Ester und der Rhodaninsäure identisch sind, muß bei der Bildung der Benzylidenphenylaminorhodaninsäure aus dem Ester unter Abspaltung von Alkohol gleichzeitig Ringschluß erfolgt sein.

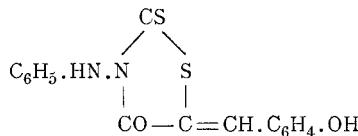
Die Analyse ergab:

0·2345 g Substanz lieferten 0·530 g CO₂ und 0·0837 g H₂O, entsprechend 0·1445 g C und 0·0093 g H₂.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ ON ₂ S ₂	Gefunden
C	61·48	61·64
H	3·87	3·98

β-o-Oxybenzyliden-γ-Phenylaminorhodaninsäure



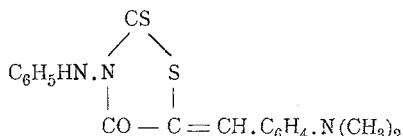
Dieses Kondensationsprodukt wird in analoger Weise wie das vorige durch Erhitzen der Phenylaminorhodaninsäure mit Salicylaldehyd und Eisessig erhalten. Umkristallisiert bildet es ein dunkelbersteingelbes, kristallinisches Pulver mit blauer Oberflächenfarbe; unter dem Mikroskop lassen sich derbe, an beiden Enden wetzsteinförmig zugespitzte Nadeln erkennen. Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 173°.

Die Analyse ergab:

0·2231 g Substanz gaben 0·480 g CO₂ und 0·0744 g H₂O, entsprechend 0·1309 g C und 0·0083 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₆H₁₂O₂N₂S₂</u>	Gefunden
C	58·53	58·68
H	3·66	3·71

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-*γ*-Phenylaminorhodaninsäure

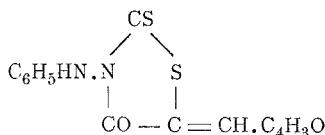
Die aus der Rhodaninsäure oder dem Ester und Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd dargestellte Verbindung bildete nach dem Umkristallisieren aus Weingeist ein prächtig zinnoberrotes, kristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop dicke Nadeln, meist zu Büscheln vereinigt, aufwies. Die Lösungen in den organischen Lösungsmitteln haben die Farbe des Kaliumbichromats. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 219°.

Analyse:

0·182 g Substanz lieferten 0·4045 g CO₂ und 0·0796 g H₂O, entsprechend 0·11032 g C und 0·008875 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₈H₁₇ON₃S₂</u>	Gefunden
C	60·78	60·61
H	4·82	4·88

β-Furfurylidene-*γ*-Phenylaminorhodaninsäure

Die Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bernsteingelbe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe vom Schmelzpunkte 168°.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in den organischen Lösungsmitteln besonders in der Wärme mit gelber Farbe löslich, fast unlöslich dagegen in Petroläther; das beste Lösungsmittel ist wie für alle bisher dargestellten Rhodaninsäurederivate das Aceton, in welchem sie sich schon in der Kälte sehr leicht löst.

Analyse:

0·1894 g Substanz gaben 0·3866 g CO₂ und 0·057 g H₂O, entsprechend 0·1054 g C und 0·006355 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₂ N ₂ S ₂	Gefunden
C	55·58	55·67
H	3·33	3·35

Versuche, diese Verbindung zu einer quantitativen Bestimmung des Furfuols zu verwenden, hatten keinen Erfolg.

Wie mir erst aus einem Referat des Chemischen Zentralblattes bekannt geworden ist, hat Herr G. Bargellini in zwei Abhandlungen¹ ebenfalls die Kondensationsprodukte der gewöhnlichen Rhodaninsäure mit mehreren Aldehyden untersucht, wie er anführt, in der Absicht, durch Spaltung derselben zu substituierten Zimtsäurederivaten zu gelangen. Herr Bargellini hat auch mehrere bereits von mir und Zipser erhaltene Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure (mit Salicyl-, Anis-, Dimethylaminobenzaldehyd, Piperonal, Furfurol etc.) nochmals dargestellt und untersucht, da er gefunden hatte, daß die von uns für diese Verbindungen angegebenen Schmelzpunkte zu niedrig angegeben wären. Bargellini meinte, daß wir unreine oder teilweise zersetzte Produkte in den Händen hatten, da wir uns als Kondensationsmittel meist der Natronlauge bedienten, welche leicht weiter zersetzend einwirkt. Diese zersetzende

¹ Prodotti di condensazioni dell'acido rodaninico colle aldeide. Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], 15, 35—47 und 181—185.

Wirkung stärkerer Lauge war uns selbst zur Genüge bekannt und haben wir wiederholt darauf hingewiesen. Eigentümlicherweise bedient sich Bargellini gerade dieser verpönten Kondensationsmethode bei der Darstellung der Furfurylidensrhodaninsäure, bei welcher ihn die eigene Methode (konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure) im Stiche ließ. Was nun die Schmelzpunkte anbetrifft, so handelt es sich fast immer um Verbindungen, die keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzen, da sie sich beim Erhitzen unter allmählichem Dunklerfärben zersetzen, oft so stark, daß die Beobachtung des endlichen Eintretens des Schmelzens der Zersetzungspunkte gar nicht mehr sicher beobachtet werden kann. Es hängt hiebei meines Erachtens vor allem von der Schnelligkeit des Erhitzen ab, ob der Zersetzungspunkt höher oder tiefer gefunden wird; übrigens hat ein Zersetzungspunkt von 240 bis 270° (Dimethylamino-benzylidensrhodaninsäure nach Bargellini) wenig Charakteristisches für eine Substanz.¹ Was die Untersuchung der Spaltungsprodukte dieser Verbindungen anbetrifft, so glaube ich wohl, daß dazu einzig mir und Dr. Zipser das Recht zusteht, nachdem die Ausgangsmaterialien zuerst von uns erhalten worden sind; übrigens hat bereits Zipser² ein solches Spaltungsprodukt, die Sulphydrylcinnamylenglykalsäure dargestellt und näher beschrieben. Es ist wohl selbstverständlich, daß ich mich durch die Arbeiten des Herrn Bargellini nicht von der weiteren Verfolgung des Gegenstandes abhalten lassen werde.

Es wurde gelegentlich versucht, durch Einwirkung von andern Halogenfettsäureestern auf Aryldithiocarbamate zu der Rhodaninsäure ähnlichen Ringsystemen zu gelangen; in dieser Hinsicht wurde zunächst der Chlorameisensäureester geprüft.

Wird fein zerriebenes, frisch bereitetes phenyldithiocarbaminsaures Ammoniak mit etwas Alkohol überschichtet und

¹ Bezuglich des Kondensationsproduktes mit Anisaldehyd hat Bargellini recht; es liegt ein Schreib- oder Druckfehler vor und soll der Schmelzpunkt richtig 230 bis 242° (statt 130 bis 142°) heißen.

² Monatshefte für Chemie, 23, 968.

die einem Molekül entsprechende Menge von Chlorameisen-säureäthylester auf einmal zugegeben, so erfolgt nach kurzem unter starker Erwärmung eine äußerst heftige, fast explosions-artige Einwirkung; die Masse bläht sich auf, entwickelt große Mengen eines eigentlich würzig riechenden Gases und es hinterbleibt eine weiße, schaumige Kristallmasse. Gießt man nun Wasser zu, so löst sich der Kristallbrei auf und es scheidet sich am Boden des Kolbens ein gelbliches Öl ab, das leicht durch den Geruch als Phenylsenföl erkannt werden kann. Um einen weniger stürmischen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, lässt man besser den mit Alkohol verdünnten Ester durch einen Hahntrichter langsam zu dem Carbamat hinzutreten, indem man durch abwechselndes Einstellen des Kolbens in warmes oder kaltes Wasser die Reaktion richtig leitet. Das entweichende Gas brannte mit blauer Flamme und konnte leicht als Kohlenoxysulfid erkannt werden. Schwefelwasserstoff entsteht dabei nicht oder nur in Spuren. Um das Kohlenoxysulfid noch weiter als solches nachzuweisen, wurde das Gas von alkoholischem Ammoniak absorbieren gelassen und die Lösung am Wasserbade verdampft. Es hinterblieben Kristalle, welche leicht als Harnstoff erkannt werden konnten; derselbe entsteht nach den Gleichungen:



Der erhaltene Harnstoff wurde in das Nitrat verwandelt und dieses mit $n/10$ -Natronlauge titriert.

0.122 g Harnstoffnitrat verbrauchten 9.9 cm^3 $n/10$ -Natronlauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$		
$\text{HNO}_3 \dots \dots \dots$	51.19		51.12

Das abgeschiedene Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben; anfangs ging ein leicht bewegliches Liquidum über,

¹ Frassetti, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., 38, 488.

während das später sich ansammelnde Öl dickflüssiger ward, bis schließlich in der Kühlröhre und im Kolben weiße Kristalle auftraten. Auch durch Fraktionieren des Öles bei gewöhnlichem Druck oder bei stark verminderter Drucke gelang es nicht, die augenscheinlich etwas höher siedende Beimengung abzutrennen und das Öl rein zu erhalten. Beim Stehen des Senföles kristallisierten aus demselben feine Nadeln des betreffenden Körpers aus. Um über die Natur der Substanz ins klare zu kommen, wurden die Kristalle gesammelt, abgepreßt und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Sie ließen sich dann leicht durch den Schmelzpunkt von 235° C. und ihre Eigenschaften als Carbanilid erkennen.

Analyse:

0.187 g Substanz gaben 0.5033 g CO₂ und 0.0968 g H₂O.

In 100 Teilen:

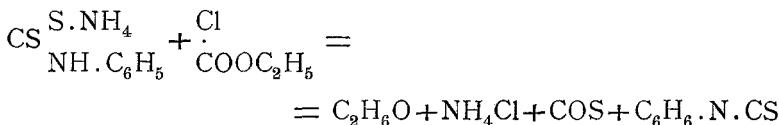
	Formel C ₁₃ H ₁₂ ON ₂ verlangt	Gefunden
C	73.52	73.38
H	5.70	5.77

Übrigens wurde öfter auch ein unter 100° schmelzender Körper als Beimengung des Senföles beobachtet, über dessen Natur ich bisher noch nicht ins klare kommen konnte. Um mindestens einen Anhaltspunkt für den Grad der Reinheit des erhaltenen fraktionierten Senföles (Siedepunkt 220 bis 230°) zu bekommen, wurde in einer Probe eine Schwefelbestimmung ausgeführt.

0.2371 g Substanz gaben nach Carius 0.3358 g BaSO₄, entsprechend 0.04768 g S, was 20.11% S entspricht. Da das reine Senföl 23.70% Schwefel enthält, so würde dies etwa einer Verunreinigung von 15% entsprechen.

Als Hauptprodukte der Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf das phenyldithiocarbaminsaure Ammon ergeben sich Phenylsenföl, Kohlenoxysulfid und Salmiak, der aus der wässerigen Lösung nach Übertreiben des Öles gewonnen

werden konnte, so daß der Verlauf des Prozesses durch das Schema:



wiedergegeben werden kann.

Die Bildung des Diphenylharnstoffes beruht offenbar auf Nebenreaktionen, vielleicht darauf, daß die Phenylthiocarbaminsäure teilweise unter Abspaltung von Anilin zerfällt, welches mit dem Chlorkohlensäureester Carbanilid ergibt.

Die Ausbeute an einmal destilliertem Senföl betrug 22 g bei Verwendung von 20 g Anilin als Ausgangsmaterial, was etwa 76 bis 80% der Theorie entspricht, wenn man bedenkt, daß die Bildung des phenyldithiocarbaminsauren Ammons auch nicht absolut quantitativ verläuft.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, um diese störenden Nebenreaktionen, welche zur Bildung von Carb-anilid Veranlassung geben, zu vermeiden. Vor allem wurde die Reaktion umgekehrt, indem man zu dem abgewogenen, mit Alkohol oder Äther verdünnten Chlorkohlensäureester die berechnete Menge des Carbamates, mit Alkohol oder Äther zu einem dünnen Brei angerührt, langsam durch einen weiteren Glastrichter, in welchem ein Glasstab eingeschliffen war, zutreten ließ. Es schien, als ob dabei, besonders bei Anwendung von Äther, die Bildung der Nebenprodukte vermindert würde, ganz vermieden wurde sie jedoch nie. In gleicher Weise wie mit Phenylthiocarbamat vollzieht sich die Reaktion mit *o*- oder *p*-Tolyldithiocarbamat.

Auch hier ist die Ausbeute an dem betreffenden Senföle sehr reichlich, aber dasselbe ist durch den entsprechenden Harnstoff (*o*- und *p*-Ditolylharnstoff wurden isoliert) verunreinigt. Die Reaktion soll übrigens noch auf andere Basen, respektive deren Dithiocarbamate ausgedehnt werden und behalte ich mir diesbezügliche Mitteilungen vor.