

Über substituierte Rhodanine und deren Kondensationsprodukte mit Aldehyden und ketonartigen Körpern

(XI. Mitteilung)

von

Egon Butscher,

Assistent an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

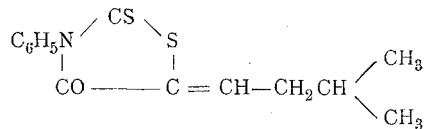
Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Oktober 1910.)

Von den zahlreichen in den letzten Jahren dargestellten, substituierten Rhodaninen sind bisher nur Kondensationsprodukte mit aromatischen Aldehyden und allenfalls mit Furfurol gewonnen worden. Es sollten deshalb zur Vervollständigung auch solche mit den Aldehyden der aliphatischen Reihe dargestellt werden. Von hieher gehörigen Verbindungen ist bisher nur das von Nencki erhaltene Äthylidenrhodanin¹ bekannt.

Es wurde deshalb zunächst ein solches Kondensationsprodukt mit Valeraldehyd dargestellt.

β -Valeryliden- γ -Phenylrhodanin.



Auch hier wurde die Kondensation durch Erhitzen der Komponenten, also von Phenylrhodanin und Valeraldehyd mit Eisessig vorgenommen. Nach zweistündigem Erhitzen erstarrte der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einem dicken Brei der neuen Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 17, 2278.

zitronengelbe Nadeln bildete, die zu einem lockeren Krystallfilz zusammengelagert waren. Die alkoholische Lösung ist im verdünnten Zustande gelb, im konzentrierten orange gefärbt. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 113° C.

Analyse:

- I. 0·2321 g Substanz gaben 0·5167 g Kohlensäure und 0·1152 g Wasser, entsprechend 0·1409 g Kohlenstoff und 0·0129 g H.
 II. 0·2400 g Substanz gaben 0·4032 g BaSO₄, entsprechend 0·0554 g S.

In 100 Teilen:

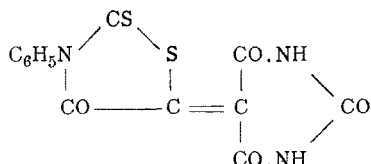
	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₁₄H₁₅NSO</u>	I.	II.
C	60·59	60·70	—
H	5·46	5·55	—
S	23·13	—	23·10

Kondensationsprodukte mit anderen aliphatischen Aldehyden stehen noch in Untersuchung.

Kondensationsprodukte mit Alloxan.

Es war naheliegend, bei obigen Kondensationen die Aldehyde durch andere Körper zu ersetzen, welche das Carbonyl in ketonartiger Bindung enthalten. Zunächst wurde in dieser Hinsicht das Alloxan in Untersuchung genommen, welches ja durch die Leichtigkeit, mit der die Ketongruppe in Reaktion tritt, ausgezeichnet ist.

ν -Phenylrhodanin- β -Alloxan.¹



Nach verschiedenen Versuchen wurde folgendes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ermittelt. Phenylrhodanin

¹ Unsere heutige Bezeichnungsweise läßt keinen einfacheren Namen für diese und die folgenden Verbindungen zu, so daß es mir am einfachsten erscheint, die Namen der Komponenten nebeneinander zu setzen. Allenfalls könnte man die Verbindung auch »Phenylrhodaninmesoxalyharnstoff« nennen.

wurde in Eisessig in der Wärme gelöst und in die auf 60 bis 70° C. erwärmte Flüssigkeit die berechnete, einem Moleküle entsprechende Menge feingepulvertes krystallisiertes Alloxan nach und nach eingetragen, während das Erhitzen am schwach erwärmten Wasserbade fortgesetzt wurde. Die Lösung färbt sich immer dunkler, zuletzt dunkelblutrot und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt, so daß der Kolbeninhalt zu einem kirschroten Krystallbrei erstarrt. Da der Körper in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und daraus schlecht krystallisierte, so wurde die Reinigung so bewirkt, daß die Verbindung in Aceton gelöst und durch Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Man erhält ein lichtgelbes krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus schwach gelb gefärbten Nadeln bestehend erweist.

Bewirkt man die Kondensation wie gewöhnlich durch Kochen der Eisessiglösung, so erhält man neben den Krystallen braun bis schwarz gefärbte Zersetzungsprodukte, die die Reinigung sehr erschweren oder unmöglich machen.

Der Körper ist überhaupt leicht veränderlich, da er das Umkrystallisieren aus Alkohol nicht ohne Zersetzung verträgt.

Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt die Verbindung nicht, da sie zwischen 270 und 280° unter Braunfärbung und Gasentwicklung sich zu zersetzen beginnt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

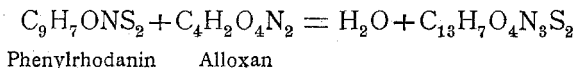
Analyse:

- I. 0·2462 g Substanz gaben 0·4220 g CO₂ und 0·0482 g H₂O, entsprechend 0·1151 g C und 0·0054 g H.
- II. 0·2321 g Substanz gaben 0·3229 g BaSO₄, entsprechend 0·0444 g S.
- III. 0·2565 g Substanz gaben 29·7 cm³ N bei 18° C. und 728 mm Barometerstand, entsprechend 0·0327 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₇O₄N₅S₂</u>	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	46·82	46·75	—	—
H	2·12	2·21	—	—
N	12·61	—	—	12·74
S	19·24	—	19·12	—

Die Analyse zeigt, daß die Bildung der Verbindung nach dem Schema:



vor sich gegangen ist; es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Kondensation die Carbonyl-, respektive $=\text{C}(\text{OH})_2$ -Gruppe des Mesoxalsäurerestes im Alloxan beteiligt ist und sonach obige Konstitutionsformel gerechtfertigt erscheint.

***v*-Allylrhodanin.**

Das Allylrhodanin wurde von Prof. Andreasch und A. Zipser¹ aus Allylsenföl und Thioglycolsäure dargestellt und in Gestalt eines nichtkrystallisierenden Öles erhalten.

Als dieser Körper nun nochmals aus besonders reinem Senföl dargestellt wurde, konnte er krystallisiert erhalten werden. Es wurde das Einwirkungsprodukt in Äther aufgenommen, die Lösung über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 11·5 bis 12 mm Druck fraktioniert.

Nach wenigen Tropfen Vorlauf stieg das Thermometer auf 180 bis 186° C., bei welcher Temperatur die Hauptmasse überging; es blieb nur wenig schmierige, dunkle Substanz im Destillierkolben zurück. Das übergegangene dünnflüssige, schwach gelblich gefärbte Öl erstarrte nach kurzer Zeit zu schönen, mitunter mehrere Zentimeter langen Krystallen.

Ist das Rhodanin einmal so rein erhalten, so krystallisiert es auch beim Verdunsten der ätherischen Lösung leicht in feinen, haarförmigen Nadeln, die mehrfach gekrümmte und durchschlungene Gebilde von sehr charakteristischem Aussehen darstellen.

Auch aus der alkoholischen Lösung kann das Rhodanin in dieser Form erhalten werden. Ähnliche Krystallisationsformen haben Andreasch und Zipser bei dem Furfurylidenphenylrhodanin² erhalten.

¹ Monatshefte für Chemie, 24, 504.

² Monatshefte für Chemie, 26, 1201.

Die Verbindung schmilzt unscharf bei 46 bis 48° C. Da von diesem Allylrhodanin seinerzeit, da es nicht in reinem Zustande vorlag, keine Analyse ausgeführt worden war, so wurde diese nun nachgetragen. Die Substanz wurde dazu im Vakuum getrocknet.

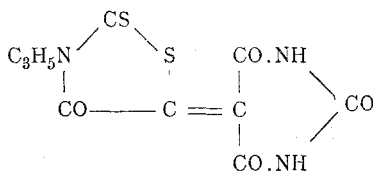
Analyse:

- I. 0·2416 g Substanz gaben 0·3678 g CO₂ und 0·0884 g Wasser, entsprechend 0·1003 g C und 0·0099 g H.
- II. 0·1864 g Substanz gaben 0·5010 g BaSO₄, entsprechend 0·0689 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	<u>C₆H₇ONS₂</u>	I.	II.
C	41·57	41·52	—
H	4·07	4·11	—
S	37·03	—	36·95

ν-Allylrhodanin-β-Alloxan.



Beim Erhitzen von Allylrhodanin und Alloxan in Eisessig-lösung färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelbordeauxrot und beim Erkalten scheiden sich ebenso gefärbte Krystalle ab. Der Körper scheint fast beständiger zu sein wie die entsprechende Phenylverbindung, mindestens ließ er sich aus siedendem Alkohol ohne merkbare Zersetzung umkrystallisieren. Er bildet darnach dünne Blättchen oder Schuppen von goldgelber Farbe und dem Aussehen gewisser Tropäoline. Die Substanz beginnt bei 166° C. unter Gasentwicklung zu schmelzen.

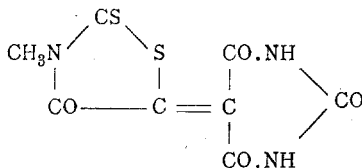
In Alkohol löst sich das Allylrhodaninalloxan mit fast blutroter Farbe auf, die ätherische Lösung ist chromgelb gefärbt. In Benzol und Chloroform ist die Substanz leicht löslich, ebenso in Aceton, hier mit schwach blauer Fluoreszenz. Die Analyse wurde mit vakuumtrockener Substanz ausgeführt.

Analyse:

- I. 0·2436 g Substanz gaben 0·3630 g CO₂ und 0·0482 g H₂O, entsprechend 0·09898 g C und 0·0054 g H.
 II. 0·2120 g Substanz gaben 0·3315 g BaSO₄, entsprechend 0·0456 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_7O_4N_3S_2$	I.	II.
C	40·38	40·22	—
H	2·37	2·25	—
S	21·57	—	21·49

v-Methylrhodanin-β-Alloxan.

Die Substanz wurde in Gestalt eines rötlichgelben kristallinen Pulvers erhalten, das unter dem Mikroskop einzelne zu Gruppen und Drusen vereinigte gelbe Nadeln erkennen ließ. Der Körper ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, besonders in Aceton sehr leicht löslich und beginnt sich bei 220 bis 225° zu zersetzen. Zur Analyse wurde das Methylrhodaninalloxan im Vakuum getrocknet.

Analyse:¹

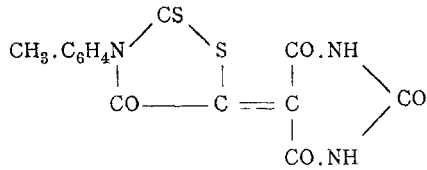
- 0·2442 g Substanz gaben 0·3172 g CO₂ und 0·0436 g H₂O, entsprechend 0·0865 g C und 0·0049 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_8H_5O_4N_3S_2$		
C	35·54	35·41	
H	1·87	2·00	

¹ Die Verbrennungen der beschriebenen S-hältigen Körper wurden stets im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat ausgeführt, indem die Substanz gleichzeitig im Schiffchen mit Kaliumbichromat überschichtet wurde.

***ν*-p-Tolyrhodanin-β-Alloxan.**



Der in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen Verbindungen dargestellte Körper bildet nach dem Ausfällen der Acetonlösung mit Wasser ein lichtgelbliches Pulver mikroskopischer Nadeln, die bei 270° C. unter Schmelzen sich zersetzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Methylverbindung.

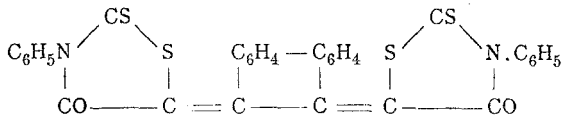
Analyse:

0·2680 g der bei 70° C. getrockneten Substanz gaben 12·25 cm³ N bei 22° C. und 732·5 mm Barometerstand, entsprechend 0·0113 g N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für C ₁₄ H ₉ O ₄ N ₃ S ₂	Gefunden
N	4·04	4·2

Di-*ν*-Phenylrhodanin-β-Phenanthren.



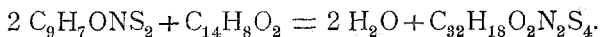
Im weiteren Verlaufe der Untersuchungen sollten auch über das Verhalten gewisser Ketone zu den Rhodaninen Erfahrungen gesammelt werden. Dazu wurde zunächst das Phenanthrenchinon benützt und, da sich erwarten ließ, daß jede der beiden Carbonylgruppen mit je einem Moleküle Rhodanin in Reaktion tritt, wurde die, zwei Molekülen entsprechende Menge Phenylrhodanin mit der, einem Moleküle entsprechenden Menge Phenanthrenchinon in Eisessiglösung unter Rückfluß zum Kochen erhitzt. Die anfangs hell gefärbte Flüssigkeit färbt sich bald dunkler und es beginnen sich Krystalle von dunkelroter Farbe auszuscheiden. Die nach dem Erkalten abfiltrierte Substanz war in den gewöhnlichen organischen Lösungs-

mitteln fast unlöslich oder löste sich doch nur in so geringer Menge auf, daß an ein Umkrystallisieren daraus nicht gedacht werden konnte.

Dagegen wurde im Benzoessäureäthylester ein Mittel gefunden, das die Substanz bei Siedetemperatur in reichlicher Menge aufnimmt und beim Erkalten wieder ausfallen läßt.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Absaugen sorgfältig mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz bildet ein mikrokristallinisches Pulver von der Farbe des Eisenoxydes und schmilzt bei 291 bis 292° C. Chloroform und Benzol lösen in der Siedehitze kleine Mengen davon auf.

Die unten stehende Analyse beweist, daß der Voraussetzung nach wirklich 2 Moleküle Phenylrhodanin mit einem Molekül Phenanthrenchinon unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten sind, entsprechend der Gleichung



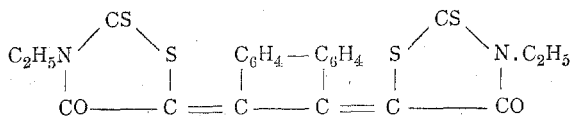
Analyse:

- I. 0·2220 g Substanz gaben 0·5274 g CO₂ und 0·0563 g H₂O, entsprechend 0·1439 g C und 0·0063 g H.
- II. 0·2424 g Substanz gaben 0·3839 g BaSO₄, entsprechend 0·0525 g S.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_4$	I.	II.
C	65·04	64·80	—
H	3·07	2·85	—
S	21·72	—	21·65

Di- ν -Äthylrhodanin- β -Phenanthren.



Auch das Äthylrhodanin bildet beim Erhitzen mit Phenanthrenchinon in eisessigsaurer Lösung ein rotbraun gefärbtes kristallinisches Kondensationsprodukt, welches zum Unter-

schiede von der vorigen Verbindung in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton ziemlich leicht mit tiefkarminroter Farbe löslich ist. Äther löst die Verbindung schwer, Petroläther gar nicht auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 216 bis 218° C. (unkorrigiert).

Analyse:

0·2624 g Substanz gaben 0·4913 g BaSO₄, entsprechend 0·0676 g S.

In 100 Teilen:

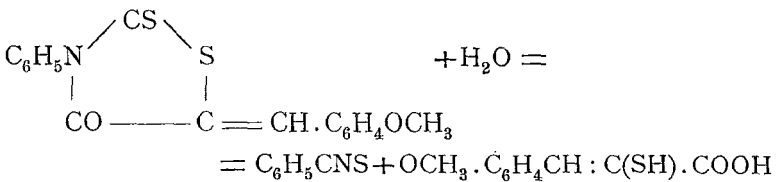
	Berechnet für C ₂₄ H ₁₈ O ₂ N ₂ S ₄	Gefunden
S	25·94	25·84

Spaltung des *p*-Methoxybenzyliden- ν -Phenylrhodanins durch Barythydrat.

Im Anschluß soll noch über einen Versuch berichtet werden, der zum Zwecke hatte, eine der durch Spaltung der substituierten Rhodanine zu erhaltende substituierte Sulphydrylzimtsäure zu isolieren.

Als Ausgangspunkt wurde das von Andreasch¹ und Zipser dargestellte *p*-Methoxybenzyliden- β - ν -Phenylrhodanin benützt.

Einige Gramme des Rhodanins wurden mit der sechsfachen Menge krystallisierten Barythydrats in einer Reibschale innig verrieben, dann in der hundertfachen Menge Wasser aufgeschlemmt und am Rückflußkühler bis zur fast vollständigen Entfärbung gekocht. Es wurde zunächst von einer kleinen Menge ausgeschiedenen kohlensauren Barytes abfiltriert und das nach der Gleichung



entstandene Phenylsenfö im Wasserdampfströme abgetrieben.

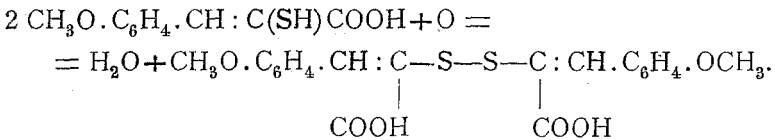
¹ Monatshefte für Chemie, 24, 509.

Die Lösung gab mit Eisenchlorid eine prächtige smaragdgrüne Färbung, wie dies nach den Erfahrungen von Andreasch an der Sulphydrylzimtsäure nicht anders zu erwarten war.

Durch Versetzen der alkalischen Lösung mit Säure wurde ein flockiger weißer Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop aus feinen Nadelchen sich bestehend erwies.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden feine kurze Nadeln von schwach gelber Farbe erhalten, welche mit Eisenchlorid und Ammoniak keine Grünfärbung mehr ergaben.

Die Analyse zeigte, daß die zunächst erhaltene *p*-Methoxylsulphydrylzimtsäure, offenbar durch rasche Oxydation an der Luft, in das entsprechende Disulfid übergegangen war. Schmelzpunkt 202 bis 203° C. (unkorrigiert). Dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.



Analyse:

0·3262 g Substanz gaben 0·6854 g CO₂ und 0·1286 g H₂O, entsprechend 0·1869 g C und 0·0144 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₀H₁₈O₆S₂</u>	<u>Gefunden</u>
C	57·38	57·29
H	4·34	4·42

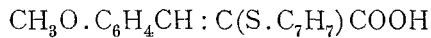
In einem anderen Versuche wurde die Methoxylsulphydrylzimtsäure in Form ihrer Benzylverbindung nach dem Vorgange von Suter¹ abgeschieden.

Zu diesem Zwecke wurde die Spaltung des Methoxylbenzylidenphenylrhodanins mit alkoholischer Kalilauge von 15% vorgenommen, das gebildete Phenylsenföl nach Zusatz von Wasser im Wasserdampfströme abgetrieben und die restierende, noch stark alkalische Flüssigkeit längere Zeit mit

¹ Zeitschrift für physiologische Chemie, 20, 562.

Benzylchlorid geschüttelt. Nun wurde das überschüssige Benzylchlorid durch Ausäthern entfernt und die nun benzylierte Säure durch Salzsäure in Form eines krystallinischen Niederschlages ausgefällt.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildete ein krystallinisches weißlichgelbes Pulver, das unter dem Mikroskop ein Haufwerk von dicht verfilzten Nadeln erkennen ließ. Die Methoxybenzylsulfhydrylzimtsäure, wie man den Körper, dem die Struktur



zukommt, benennen kann, schmilzt bei 131 bis 134° C. und ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in den organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther und Aceton, leicht auf.

Analyse:

0·2432 g Substanz gaben 0·5933 g CO₂ und 0·1251 g H₂O, entsprechend 0·1618 g C und 0·0140 g H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₇H₁₆O₃S</u>	<u>Gefunden</u>
C	66·62	66·52
H	5·6	5·76