

Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure

von

Rudolf Andreasch.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsrealschule in Währing (Wien).

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1889.)

v. Nencki¹ und später Ginsburg und Bondzynski² haben gezeigt, dass die Rhodaninsäure mit Aldehyden sehr leicht Condensationsproducte liefert, die derart zu Stande kommen, dass die Wasserstoffatome des Glycolyls mit dem Aldehydsauerstoff verbunden, als Wasser austreten und die Reste sich vereinen. Ein gleiches Verhalten habe ich für das Thiohydantoïn gefunden³, indem es gelang, dasselbe durch Benzaldehyd in eine Benzytiden-thiohydantoïnsäure (Amidinsulfhydrylzimmtsäure) überzuführen. Es liess sich demnach auch bei anderen Körpern der Thiohydantoïngruppe ein ähnliches Verhalten annehmen.

Senfölessigsäure und Benzaldehyd, Carbaminsulfhydryl- zimmtsäure.

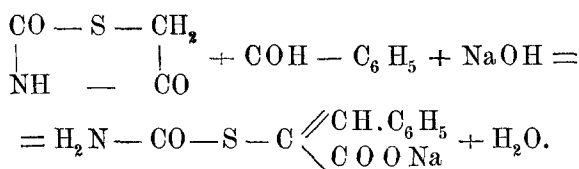
Zunächst wurde die Senfölessigsäure in dieser Richtung geprüft und ein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd darzustellen versucht. Bringt man ein Molekül feingepulverte Senfölessigsäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzaldehyd und einem Molekül Ätznatron in wenig Wasser zusammen und setzt soviel Alkohol zu, dass sich die Tropfen des Bittermandelöles gerade lösen, so beginnt bei richtig getroffener Concentration schon nach 10 Minuten die Abscheidung von farblosen

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 17, 2277.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 113.

³ Monatsh. f. Chemie 8, 510.

Krystallblättchen; in verdünnteren Lösungen tritt die Ausscheidung erst nach Stunden auf und ist auch hier nach ein bis zwei Tagen vollendet. Der Krystallbrei wird abgesaugt, zuerst mit Alkohol, später mit etwas Äther gewaschen, wonach die Verbindung meist bereits analysenrein ist. Der neue Körper stellt lebhaft perlmutterglänzende, dünne Blättchen dar, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und starkem Alkohol ist die Verbindung wenig löslich, beim Kochen mit Wasser tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, so dass man zum Umkrystallisiren am besten mässig verdünnten Weingeist wählt. Die unten angeführte Analyse zeigt, dass hier das Natronsalz einer Carbaminsulphhydrilzimmtsäure (Benzylidencarbaminthioglycolsäure) der Zusammensetzung $C_{10} H_8 N S O_3 Na + 1\frac{1}{2} H_2O$ vorliegt, welches mithin nach folgender Gleichung entstanden ist:



Analysen:

- I. 0.342 g bei 105° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichchromat 0.627 g Kohlensäure und 0.105 g Wasser, entsprechend 0.171 g Kohlenstoff und 0.0117 g Wasserstoff.
- II. 0.218 g Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.062 g Natriumsulfat, entsprechend 0.0201 g Natrium.
- III. 0.270 g Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0.2535 g Baryumsulfat, entsprechend 0.03485 g Ba.

Berechnet für				Gefunden		
C_{10}	H_8	Na	N SO_3	I.	II.	III.
$C_{10} \dots 120 \dots$			48.98	50.00 ¹	—	—
$H_8 \dots 8 \dots$			3.27	3.42	—	—
Na... 23...			9.39	—	9.22	—
N ... 14...			5.71	—	—	—
S ... 32...			13.06	—	—	12.91
$O_3 \dots 48 \dots$			19.59	—	—	—
Mol. = 245...				100.00		

¹ Diese Analyse wurde mit nicht ganz reinem Materiale ausgeführt daher im Kohlenstoffgehalte eine Differenz von circa 1%.

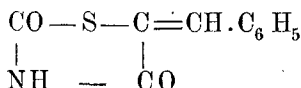
Die krystallisirte Substanz enthält noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Wasser, welche bei $100\text{--}105^\circ$ im Trockenschranke entweichen.

I. $0\cdot291\text{ g}$ Substanz verloren $0\cdot029\text{ g}$ Wasser.

II. $0\cdot421\text{ g}$ Substanz verloren $0\cdot042\text{ g}$ Wasser.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NaNSO}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
$9\cdot93\% \text{H}_2\text{O}$		9·97	$9\cdot98\%$

Benzylidensenfölessigsäure. Zur Darstellung der freien Säure wurde die erwärmte wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt und der sofort ausfallende weisse, krystallinische Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält lebhaft glänzende, farblose Blättchen, welche bei 242° schmelzen und unter dem Mikroskope als Täfelchen von rhombischem Umriss erscheinen, an welchen häufig Zwillingsbildung zu beobachten ist. Aus der mit exsiccator-trockener Substanz ausgeführten Analyse geht hervor, dass dieser Körper nicht die eigentliche Benzylidencarbaminthioglycolsäure, sondern die um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung, also die Benzylidensenfölessigsäure ist, der mithin die Constitutionsformel



zukommt. Eine derartige Anhydridbildung hat nichts Auffälliges an sich, da ähnliche Vorgänge in dieser Gruppe beobachtet werden; so geht z. B. die Thiohydantoïnsäure durch Auflösen in Lauge und Wiederausfällen mit Säure mindestens theilweise in ihr Anhydrid, das Thiohydantoïn über.

Analyse:

$0\cdot2605\text{ g}$ Substanz gaben, mit Kaliumbleichromat verbrannt, $0\cdot5625\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot086\text{ g}$ Wasser, entsprechend $0\cdot15341\text{ g}$ Kohlenstoff und $0\cdot00955\text{ g}$ Wasserstoff.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2$			
$58\cdot54\% \text{C}$		$58\cdot89\%$	C
$3\cdot41\% \text{H}$		$3\cdot67\%$	H

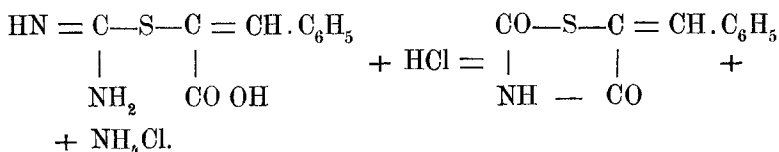
Der Körper ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist, leichter in heissem und kann daraus umkrystallisirt werden.

Die Benzylidensenfölessigsäure lässt sich auch aus dem Condensationsproducte von Thiohydantoïn und Benzaldehyd, der früher beschriebenen Amidinthiozimmtsäure (oder richtiger Amidinsulphydrylzimmtsäure), durch Kochen mit Salzsäure gewinnen.

Dazu löst man die Amidinsulphydrylzimmtsäure in heisser, concentrirter Salzsäure auf, kocht einige Zeit damit, wobei man bald die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages bemerkt, dampft dann zur Trockne ein und zieht mit Wasser aus; der unlösliche Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigt danach alle Eigenschaften des aus Senfölessigsäure gewonnenen Carbaminsulphydrylzimmtsäureanhydrides. Beide Proben schmolzen an demselben Thermometer genau zu gleicher Zeit bei 242° C.

In der wässerigen Lösung des Rückstandes ist nur Salmiak enthalten.

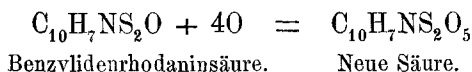
Der Process entspricht also dem Uebergange des Thiohydantoïns in Senfölessigsäure unter Austritt von Ammoniak bei der Einwirkung von Säuren, wobei in diesem Falle allerdings gleichzeitig Anhydridbildung erfolgt:



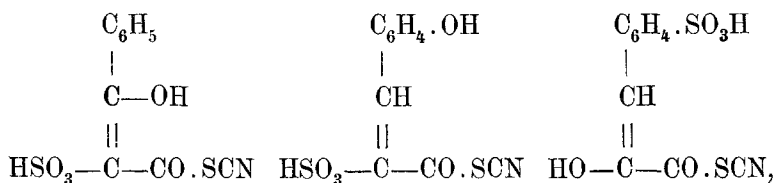
Sulfonbenzylidensenfölessigsäure; Constitution der Rhodaninsäure.

Von J. Ginsburg und S. Bondzynski wurde vor einiger Zeit¹ durch Erhitzen von Benzylidenrhodaninsäure mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Zusatz von Natronlauge das Natronsalz einer Säure erhalten, welche ihrer empirischen Formel nach als ein Oxydationsproduct der Benzylidenrhodaninsäure erscheint:

¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 113 bis 124.



Da Ginsburg und Bondzynski der Rhodaninsäure (und sonach auch der Benzylidenrhodaninsäure) nicht die ihr von Liebermann zugeschriebene Constitutionsformel mit ringförmiger Bindung beilegen, sondern sie nach dem Vorgange von v. Nencki als den Rhodanester der Thioglycolsäure betrachten, so stellen sie für die erwähnte neue Säure folgende drei Constitutionsformeln auf:



von welchen sie die dritte für die wahrscheinlichste halten; ihrer Säure legen sie daher den Namen Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure bei.

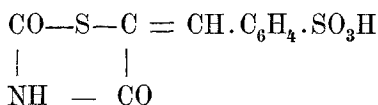
Nach den obigen Untersuchungen über die Benzylidensenfölessigsäure konnte es für mich kaum zweifelhaft sein, dass die von den genannten Autoren erhaltene Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure nichts anderes als eine Sulfonsäure der Benzylidensenfölessigsäure sei.

War diese Voraussetzung richtig, so musste man aus der Benzylidensenfölessigsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure einen Körper von den gleichen Eigenschaften, wie ihn Ginsburg und Bondzynski dargestellt haben, bekommen.

Der Versuch hat diese Ansicht auch bestätigt.

Erhitzt man die freie Benzylidensenfölessigsäure oder noch bequemer das oben beschriebene Natronsalt der um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 150°, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich etwas dunkler, wobei kaum merkliche Spuren von Schwefeldioxyd entweichen. Sobald eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur mehr einen geringen Niederschlag gibt, giesst man das abgekühlte Reactionproduct in viel Wasser, filtrirt von dem ausfallenden Nieder-

schlage ab und setzt zu dem Filtrate Natronlauge. Wenn auch die Reaction noch stark sauer ist, so beginnt bereits ein in dünnen Schüppchen auftretendes Natronsalz auszufallen, das aus heissem Wasser umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen oder Schüppchen bildet. Die Analyse führte zur Formel des Natronsalzes einer Sulfonbenzylidenessigsäure $C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$; da man sich den Eintritt der Sulfongruppe wohl kaum anders als in den aromatischen Kern erfolgt denken kann, kommt der entsprechenden Säure folgendes Formelschema zu:



Analysen.

- I. 0·217 *g* Substanz gaben beim zweimaligen Abrauchen mit Schwefelsäure 0·049 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·01588 *g* Natrium.
- II. 0·351 *g* Substanz gaben 0·079 Natriumsulfat, entsprechend 0·02561 *g* Natrium.
- III. 0·249 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·3735 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05135 *g* Schwefel

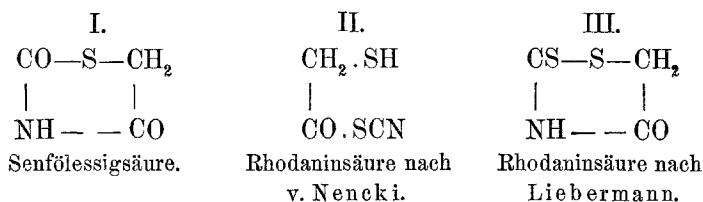
Berechnet für
$C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$
7·49% Na
20·85% S

Gefunden		
I.	II.	III.
7·32	7·30	—
—	—	20·62

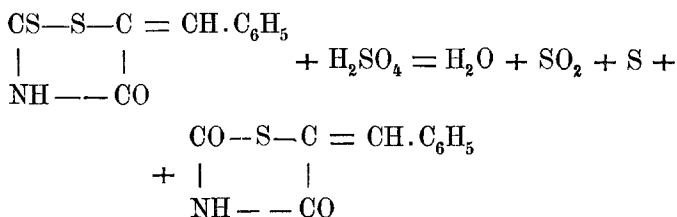
Zum Vergleiche wurde nun aus Benzylidenrhodaninsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach dem Vorgange von Ginsburg und Bondzynski das entsprechende Natronsalz dargestellt und in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmend gefunden. Beide Salze bilden beim raschen Erkalten ihrer heissen wässerigen Lösungen glänzende dünne Schüppchen, die in der Flüssigkeit eine ähnliche Erscheinung darbieten, wie man sie etwa beim Umkrystallisiren von Bleijodid beobachtet. Getrocknet bildet das Salz eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse, die unter dem Mikroskope betrachtet, etwas gestreckte, sechsseitige Täfelchen mit häufig bogenförmigen Kanten aufweist. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen; im Capillarrohre im Quecksilberdampfe erhitzt, färbt sich das

Salz unter Zersetzung dunkel und sintert zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.¹

Die Identität dieser beiden Körper lässt wohl den Rückschluss zu, dass auch die beiden Muttersubstanzen, das ist die Benzylidensenfölessigsäure und die Benzylidenrhodaninsäure, respective Senfölessigsäure und Rhodaninsäure selbst eine analoge Constitution besitzen oder mit anderen Worten, dass der Rhodaninsäure nicht die ihr von v. Nencki und seinen Schülern zugeschriebene Constitution eines Rhodanesters der Thioglycolsäure (II) zukommt, sondern dass dieselbe eine ringförmige Atomgruppierung (III) besitzt und sich von der Senfölessigsäure nur durch die Ersetzung eines Sauerstoffatoms durch ein Schwefelatom unterscheidet, wie dies C. Liebermann zuerst ausgesprochen hat.



Danach hat man sich die Bildung der Sulfonbenzylidensenfölessigsäure aus Benzylidenrhodaninsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in folgenden zwei Phasen ablaufend zu denken; zuerst wirkt die Schwefelsäure derart ein, dass das eine Schwefelatom des Rhodaninsäurerestes durch Sauerstoff ersetzt wird, das heisst, dass Benzylidensenfölessigsäure gebildet wird:



Im zweiten Stadium des Processes findet dann die Substitution durch die Sulfongruppe statt, indem gleichzeitig der früher

¹ Bei Behandlung der Salze mit Salpetersäure resultiren gelb gefärbte Nitroproducte.

abgeschiedene Schwefel sich mit der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd umsetzt. Dass bei dem Prozesse wirklich Schwefelabscheidung erfolgt, erkennt man daran, wenn man die Einwirkung vorzeitiger unterbricht und die Reaktionsmasse in Wasser giesst; man findet dann nicht selten in dem ausfallenden Niederschlage Kugeln von geschmolzenem Schwefel.

Auch A. Hantzsch und J. H. Weber nehmen in ihrer Abhandlung über die Verbindungen des Thiazols (Pyridin der Thiophenreihe)¹ für die Rhodaninsäure die ihr zuerst von Liebermann beigelegte Constitution an.²

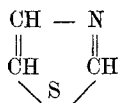
Sprechen also die vorstehend gebrachten Untersuchungen auch sehr für die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure, so liesse sich dagegen doch der Einwand erheben, dass die unter obigen Umständen verlaufende Einwirkung der Schwefelsäure kein richtiges Mittel abgibt, um Constitutionsfragen zu erledigen, da bei der höheren Temperatur intramolekulare Umlagerungen umsoweniger ausgeschlossen sind, als gerade Hantzsch und Weber eine solche Atomverschiebung bei den Rhodanderivaten des Acetons beobachtet haben.

Es ist aber noch ein wichtiges Moment hervorzuheben, welches sehr für die Ringformel der Rhodaninsäure und gegen die Auffassung von v. Nencki spricht. Nach letzterer enthielte die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycolsäure noch eine freie Sulfhydrylgruppe:



¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3118.

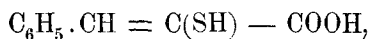
² Durch die interessanten Ausführungen der Verfasser werden die Verbindungen der ganzen Thiohydantoingruppe in ein neues Licht gerückt, indem sie nun als Derivate des Thiazols



erscheinen; es wäre daher auch eine andere Bezeichnungsweise sehr am Platze, um manchen älteren Namen, zum Beispiel den der „Senfölessigsäure“ durch einen richtigeren zu ersetzen. Wenn ich trotzdem die bisherige Bezeichnungsweise beibehalten habe, so geschah es deshalb, um nicht in ein fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen, da sich Hantzsch und Weber weitere Versuche in dieser Körpergruppe vorbehalten haben.

Nun geben aber, soweit dies untersucht, Körper mit einer Sulfhydrylgruppe in alkalischer Lösung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid rothe, violette oder grüne Färbungen, wobei gleichzeitig der Wasserstoff der SH-Gruppe oxydirt wird. Ich habe diese Reaction zuerst bei der Thioglycolsäure beschrieben. Dieselbe ist später von Claesson¹ verallgemeinert worden. Es ist mir nun niemals gelungen, eine ähnliche Farbenreaction weder mit Rhodaninsäure noch mit Benzylidenrhodaninsäure zu erhalten, was wohl gegen die Anwesenheit von Sulfhydrylgruppen in diesen Körpern sprechen dürfte.

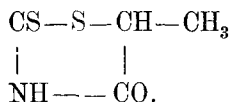
Auch die Sulfhydrylzimmtsäure



welche nach Bondzynski leicht durch Spaltung der Benzylidenrhodaninsäure mittelst Baryt erhalten wird, gibt eine entsprechende Eisenreaction.

Suspendirt man eine kleine Menge derselben in Wasser versetzt dann mit ein paar Tropfen einer stark verdünnten Eisenchloridlösung und fügt nun Ammoniak zu, so erhält man eine tiefsmaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen allmählich abblasst, indem durch Oxydation, wobei das Eisenchlorid als Sauerstoffüberträger fungirt, die ebenfalls von Bondzynski beschriebene Disulfidzimmtsäure entsteht.

Auch der von J. Berlinerblau² aus α -Chlorpropionsäure und Rhodanammonium dargestellte Körper, welche sonach ein Homologes der Rhodaninsäure bildet, ist nicht als Sulfocyanäther der α -Thiomilchsäure aufzufassen, sondern besitzt die folgende, der Rhodaninsäure nachgebildete Constitutionsformel:



¹ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 411.

² Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 124.