Ueber die Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide.

Von G. Frerichs und H. Beckurts.

(Vorläufige Mitteilung.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung von W. Grothe möchten wir in aller Kürze über die Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide Mitteilung machen. Nach demnächstigem Abschluss dieser Untersuchungen werden wir eingehender über dieselben berichten.

In einer Arbeit über Karbaminthioglykolsäureanilid schreibt Rizzo¹⁾, dass durch Einwirkung von Baryum- oder Ammoniumrhodanat auf Chloracetylanilid das bekannte Rhodanacetanilid vom Schmp. 176° entsteht. Irgend welche Angaben über Bildung und Eigenschaften des Rhodanacetanilids konnten wir in der Litteratur nicht finden. Durch Wiederholung der von Grothe angestellten Versuche konnten wir aber feststellen, dass bei der Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilid zunächst das von Grothe beschriebene, bei 86—87° schmelzende Rhodanacetanilid entsteht, welches bei längerem Erhitzen seiner Lösung sich in eine isomere Verbindung verwandelt, welche bei 178°, nicht, wie Rizzo angiebt, bei 176° schmilzt. Diese Verbindung ist aber kein Rhodanacetanilid, sondern mit dem zuerst von P. Meyer²⁾ aus Chloracetanilid und Thioharnstoff dargestellten Phenylthiohydantoin identisch.

Wir haben dann auch die Frage zu entscheiden versucht, ob die von Grothe dargestellten Rhodanacetylverbindungen sich von der normalen oder von der Isorhodanessigsäure ableiten. Diese Versuche haben ergeben, dass die von Grothe dargestellten Verbindungen mit Ausnahme des Rhodanacetmethylanilids als Derivate der normalen Rhodanessigsäure anzusehen sind. Das Methylanilid ist dagegen als Isorhodanacetmethylanilid zu bezeichnen. Auch andere sekundäre Amine, wie z. B. Aethylanilin, liefern Abkömmlinge der Isorhodanessigsäure, wenn man auf ihre Chloracetylderivate Kaliumrhodanid einwirken lässt. Verbindungen von primären Aminen mit Isorhodanessigsäure scheinen sehr unbeständig zu sein; es gelang uns bis jetzt nur die Darstellung von Isorhodanacet-p-toluidid dadurch, dass wir Kaliumrhodanid auf Chloracet-p-toluidid in alkoholischer Lösung nur ganz kurze Zeit einwirken liessen. Schon nach kurzem Erhitzen der Lösung des Iso-

1) Gaz. chim. ital. 28, I. 356—370; Chem. Zentralbl. 1898, I. 296.

2) Berl. Ber. X, 1965.

rhodanacet-p-toluidids verwandelt sich dasselbe in die normale Verbindung und schliesslich gelingt es auch, das normale Rhodanacet-p-toluidid in das isomere p-Tolylthiohydantoin zu verwandeln.

Gleichzeitig mit dem ausführlichen Berichte über diese Untersuchungen werden wir auch über die analogen Selenocyanverbindungen Mitteilung machen, welche sich im allgemeinen den Rhodanverbindungen sehr ähnlich verhalten, wenn sie auch in mancher Beziehung Abweichungen von denselben aufweisen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institute der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

34. Ueber den Harzbalsam von *Picea vulgaris* Link.
(Jura-Terpentin.)

Von A. Tschirch und E. Brüning.

(Eingegangen den 25. VIII. 1900.)

Der Jura-Terpentin wird im schweizerischen Jura, hauptsächlich in Soulece und Tramelan im Delsberger Thal, von *Picea vulgaris* Link, der Rottanne oder Fichte, gewonnen. Eine genaue Beschreibung der Harzgewinnung von *Picea vulgaris* Lk. im bernischen Jura hat uns Flückiger¹⁾ und zehn Jahre später Ducommun²⁾ gegeben.

Maly³⁾ zog zum Vergleich mit dem von ihm untersuchten amerikanischen Kolophonium unter anderem auch das ausgeflossene Harz der Rottanne heran. Er stellte aus dem krystallinischen Rückstand nur das Silbersalz her, ohne die erhaltene Säure selbst näher zu untersuchen. Er erwähnt, dass das erhaltene Silbersalz alle Eigenschaften des abietinsäuren Silbers hatte.

Flückiger und Ducommun sind die einzigen, welche Terpentin, resp. Galipot von *Picea* vulg. Lk. aus dem Jura näher untersucht haben.

Flückiger⁴⁾ ist der erste gewesen, der in dem Galipot der *Picea* vulg. des Jura eine krystallisierende Säure nachwies. Nach vielen vergeblichen Versuchen erhielt er beim starken Abkühlen einer alkoholischen Lösung Krystalle. Er schreibt, dass dieselben mit der Zeit ihre Form ver-

¹⁾ Schweiz. Wechschr. f. Pharm. 1875, S. 371.

²⁾ Thèse, Berne 1885.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. (1864), Bd. CXXIX, S. 94—104.

⁴⁾ Thèse, Berne 1885.