

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DER RHODANESSIGSÄUREN

UND DER

THIOOXYFETTSÄUREANILIDE.

VON

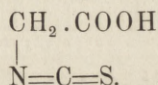
H. BECKURTS UND G. FRERICHS.





## I.

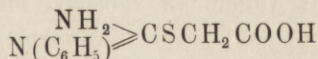
Wie wir durch frühere Untersuchungen nachgewiesen haben<sup>1)</sup>, entsteht durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäure eine Isorhodanverbindung, die Isorhodanessigsäure:



Derivate der Isorhodanessigsäure erhält man leicht, indem man auf Verbindungen der Chloressigsäure Rhodankalium einwirken lässt. So entsteht aus Chloressigsäureäthylester der Isorhodanessigsäureäthylester,  $\text{CH}_2(\text{NCS})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Chloracetamid Isorhodanacetamid,  $\text{CH}_2(\text{NCS})\text{CONH}_2$ .

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Isorhodanessigsäure gegen aromatische Aminbasen.

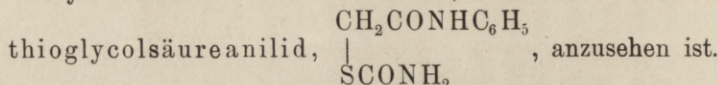
Um organische Salze der Isorhodanessigsäure darzustellen, liessen wir auf Anilinchlorhydrat isorhodanessigsäures Kalium einwirken und erhielten dadurch eine Verbindung, welche zwar genau die Zusammensetzung eines isorhodanessigsäuren Anilins besass, in seinem ganzen Verhalten aber durchaus keine Aehnlichkeit mit einem Salz des Anilins zeigte. Vor Allem gelang es nicht, aus dieser Verbindung durch Alkalien das Anilin oder durch Mineralsäuren die Isorhodanessigsäure wieder abzuscheiden. Wie sich bald herausstellte, war die erhaltene Verbindung identisch mit einem Körper, den Jäger<sup>2)</sup> aus Anilin, Chloressigsäure und Rhodanammonium darstellte und als Phenylthiohydantoinensäure von der Formel:



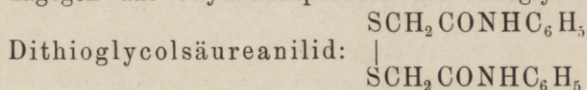
bezeichnete. Derselbe Körper wurde später von Claësson<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1900, 9. — <sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. (2) 16, 17. — <sup>3)</sup> Berl. Ber. 14, 732.

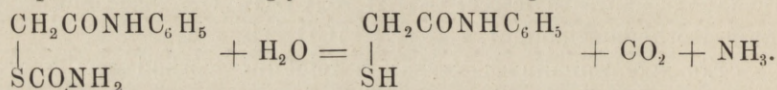
aus der freien Isorhodanessigsäure und Anilin in ätherischer Lösung dargestellt. Die von Jäger aufgestellte Formel wurde von Claësson als richtig angenommen. Vor kurzer Zeit hat aber Nikolo Rizzo<sup>1)</sup> erkannt, dass die vermeintliche Phenylthiohydantoinssäure nicht als solche, sondern als Carbamin-



Durch Kochen mit Wasser in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre hat Rizzo aus dieser Verbindung Thioglycolsäureanilid  $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CONHC}_6\text{H}_5$  erhalten, durch Kochen an der Luft dagegen das Oxydationsproduct des Thioglycolsäureanilids, das



Rizzo nimmt an, dass beim Kochen mit Wasser das Carbaminthioglycolsäureanilid Kohlensäureanhydrid und Ammoniak abspaltet und in Thioglycolsäureanilid übergeht:



Unsere Versuche haben nun aber gezeigt, dass die Umsetzung in anderer Weise erfolgt und zwar so, dass das Carbaminthioglycolsäureanilid glatt in Cyansäure (CONH) und Thioglycolsäureanilid zerfällt. Kohlensäure und Ammoniak entstehen dann erst durch secundäre Einwirkung des Wassers auf die Cyansäure:  $\text{CONH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ .

Viel leichter als durch Kochen mit Wasser lässt sich die Abspaltung der Cyansäure durch Alkalien bewirken. Am besten eignet sich hierzu Ammoniak, weil Aetzkali und Aetznatron bei längerer Einwirkung leicht weitergehende Zersetzungen bewirken können. Die Spaltung des Carbaminthioglycolsäureanilids tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, wenn man eine alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, man kann aber auch das Anilid mit Ammoniakflüssigkeit erwärmen, bis dasselbe fast völlig in Lösung gegangen ist. Beim Ansäuern der filtrirten Lösung mit Salzsäure fällt dann das Thioglycolsäureanilid

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 28, I, 356; Chem. Centralbl. 1898, I, 296.



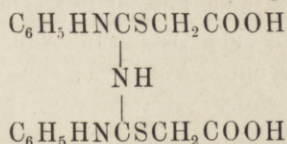
krystallinisch aus, während Cyansäure, die an dem stechenden Geruche leicht kenntlich ist, entweicht. Ein kleiner Theil des Thioglycolsäureanilids oxydirt sich schon während des Erhitzens mit Ammoniak zu dem unlöslichen Dithioglycolsäureanilid, welches durch Filtriren entfernt wird. Um eine weitere Oxydation des Filtrates zu verhindern, filtrirt man zweckmässig in ein hohes, mit dem Trichter abgeschlossenes Becherglas hinein, in welchem man vorher aus kohlensaurem Ammon und Salzsäure eine Kohlensäureatmosphäre erzeugt hat. Die Salzsäure fügt man alsdann nach Wegnahme des Filters durch den Trichter hinzu.

Das so dargestellte Thioglycolsäureanilid ist völlig rein und schmilzt bei 111 bis 112°. Der Schmelzpunkt wird auch durch Umkrystallisiren nicht verändert. Rizzo giebt für diese Verbindung als Schmelzpunkt 105 bis 107° an, es ist aber anzunehmen, dass man durch das Kochen mit Wasser ein weniger reines Product erhält als durch die Spaltung mit Ammoniak.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

- I. 0,1794 g Substanz gaben 0,3780 CO<sub>2</sub> = 0,1031 C = 57,47 Proc. C, und 0,0932 H<sub>2</sub>O = 0,01035 H = 5,77 Proc. H.
- II. 0,2133 g Substanz gaben 0,2973 BaSO<sub>4</sub> = 0,04083 S = 19,14 Proc. S.  
Berechnet für die Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NSO:  
C = 57,48 Proc. H = 5,39 Proc. S = 19,16 Proc.

Aus der vermeintlichen Phenylthiohydantoinensäure will C. Liebermann<sup>1)</sup> durch Zusammenreiben mit kalter Natronlauge unter Ammoniakentwicklung einen bei 112 bis 115° schmelzenden Körper erhalten haben, dem er folgende Formel beilegt:



Die von Liebermann angeführten Analysen stimmen auch ganz gut auf diese Formel, es ist uns aber nicht gelungen, einen Körper von der von Liebermann angegebenen Zusammensetzung zu erhalten. Wir konnten auch das Auftreten von Ammoniak nicht constatiren, wohl aber trat beim Ansäuern deutlich der Geruch nach Cyansäure auf. Der beim Ansäuern krystallinisch

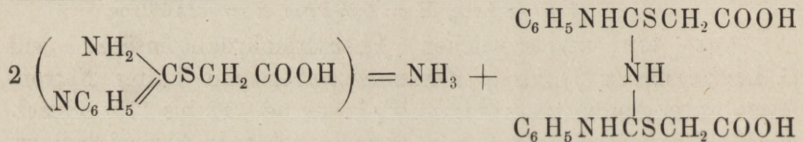
<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. 207, 129.



ausfallende Körper erwies sich als völlig identisch mit dem Thioglycolsäureanilid, sowohl in der Zusammensetzung, im Schmelzpunkt und durch seine Löslichkeitsverhältnisse als auch dadurch, dass sämtliche Derivate des Thioglycolsäureanilids, welche weiter unten beschrieben werden sollen, völlig gleichmässig aus dem mit Ammoniak und dem nach Liebermann dargestellten Körper erhalten wurden. Die Analyse des mit Natronlauge erhaltenen Körpers ergab folgende Zahlen:

- I. 0,1881 Substanz gaben 0,3987 CO<sub>2</sub> = 0,1087 C = 57,78 Proc. C, und 0,0937 H<sub>2</sub>O = 0,01041 H = 5,53 Proc. H.  
 II. 0,1785 Substanz gaben 0,2510 BaSO<sub>4</sub> = 0,03447 S = 19,31 Proc. S.  
 Die Formel CH<sub>2</sub>SHCONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> verlangt:  
 C = 57,48 Proc. H = 5,39 Proc. S = 19,16 Proc.

Auf welche Weise sich die Differenz zwischen unserer Beobachtung und derjenigen Liebermann's erklärt, vermögen wir nicht anzugeben. Auffallend ist es, dass der von Liebermann angegebene Schmelzpunkt (112 bis 115°) so wenig von dem von uns für Thioglycolsäureanilid ermittelten (111 bis 112°) abweicht. Die von Liebermann angegebene Abspaltung von Ammoniak lässt sich nach der alten Formel der Thiohydantoinensäure einigermaassen erklären:



bei Annahme der richtigen Formel des Carbaminthioglycolsäureanilids wäre aber nur eine Abspaltung von Ammoniak aus einem Molekül des ersteren unter Aufnahme von Wasser denkbar.

Den Beweis der Abspaltung von Cyansäure durch Einwirkung von Ammoniak konnten wir durch folgenden Versuch erbringen:

Etwa 25 g Carbaminthioglycolsäureanilid wurden mit etwa 200 ccm 10 procentiger wässriger Ammoniakflüssigkeit im Kolben erhitzt, und die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, und der filtrirte Auszug zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand liess sich bereits durch seine Krystallform deutlich als Harnstoff erkennen. Zur völligen Reinigung wurde derselbe noch-



mals in wenig kaltem Wasser gelöst, filtrirt und eingedampft. Der jetzt fast reine Harnstoff wurde in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether allmählich in krystallinischer Form ausgefällt. Der Schmelzpunkt stimmte mit demjenigen des Harnstoffs (130°) genau überein.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

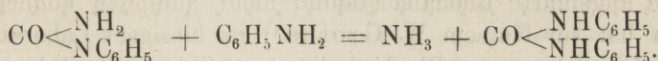
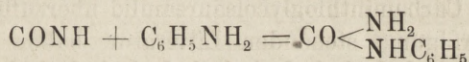
I. 0,4446 Substanz gaben 0,3350 CO<sub>2</sub> = 0,09136 C = 20,54 Proc. C, und 0,2568 H<sub>2</sub>O = 0,02853 H = 6,41 Proc. H.

II. 0,0912 Substanz gaben bei 17° und 785 mm Druck 87,5 ccm feuchten N = 0,0433 N = 47,44 Proc. N.

Die Formel CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O verlangt:

C = 20,00 Proc. H = 6,66 Proc. N = 46,66 Proc.

Die Abspaltung der Cyansäure kann ausser durch Alkalien auch durch organische Basen, Anilin und seine Homologen herbeigeführt werden. Hierdurch erklärt es sich auch, dass Rizzo aus dem Carbaminthioglycolsäureanilid durch Behandlung mit Anilin Diphenylharnstoff erhalten hat. Die abgespaltene Cyansäure verbindet sich mit Anilin zunächst zu Phenylharnstoff und dieser geht durch weitere Einwirkung von Anilin in Diphenylharnstoff über, unter Abspaltung von Ammoniak:



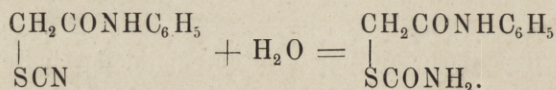
Auch durch Schmelzen des Carbaminthioglycolsäureanilids tritt die Abspaltung von Cyansäure ein. Letztere polymerisirt sich hierbei zum grössten Theil und liefert leicht zu isolirende, in Nadeln krystallisirte Cyanursäure. Diese Zersetzung bietet einen bequemen Weg zur Darstellung reiner wasserfreier Cyanursäure. Man hat nur nöthig, eine beliebige Menge des Carbaminthioglycolsäureanilids über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, wobei nach ganz kurzer Zeit die Schmelze sich in einen Krystallbrei verwandelt. Bei Behandlung derselben mit Alkohol bleibt dann reine Cyanursäure zurück. Die alkoholische Lösung enthält hauptsächlich Thioglycolsäureanilid, welches man mit Wasser ausfällen kann.

Die Abspaltung von Cyansäure durch Alkalien erklärt auch leicht die Thatsache, dass Rizzo sowohl aus dem Thioglycol-



säureanilid als auch aus dem Carbaminthioglycolsäureanilid durch Behandlung mit Jodmethyl und Natriummethylalkoholat Methylthioglycolsäureanilid erhielt. Das Natriummethylalkoholat wirkt hierbei ebenfalls als Alkali Cyansäure abspaltend, und dann wirkt das Jodmethyl auf das nun vorhandene Thioglycolsäureanilid ein.

Um für die Richtigkeit der von ihm aufgestellten Formel des Carbaminthioglycolsäureanilids weitere Beweise zu erbringen, versuchte Rizzo die Synthese dieser Verbindung auf anderem Wege und zwar beabsichtigte er, dieselbe aus Rhodanacetanilid darzustellen, welches er durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid erhielt. Durch partielle Verseifung der Cyangruppe hätte diese Verbindung Carbaminthioglycolsäureanilid liefern müssen:



Rizzo schreibt nun, dass er aus Chloracetanilid und Rhodanbaryum oder -Ammonium das bekannte Rhodanacetanilid vom Schmelzpunkt 176° erhalten habe, dass es ihm aber nicht gelungen sei, dieses in Carbaminthioglycolsäureanilid überzuführen. In der uns zur Verfügung stehenden Litteratur haben wir das von Rizzo angeführte Rhodanacetanilid nicht auffinden können, dagegen hat vor Kurzem W. Grothe<sup>1)</sup> in hiesigem Laboratorium durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid eine bei 86 bis 87° schmelzende Verbindung erhalten, deren Zusammensetzung der Formel eines Rhodanacetanilids entsprach. Ehe wir nun die Versuche Rizzo's zur Synthese des Carbaminthioglycolsäureanilids aus dem einen oder dem anderen Rhodanacetanilid wiederholten, haben wir zunächst versucht, den in den Schmelzpunktsangaben Rizzo's und Grothe's für Rhodanacetanilid bestehenden Widerspruch durch näheres Studium der Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid aufzuklären. Wir erhitzen eine alkoholische Lösung von Chloracetanilid mit Rhodankalium einmal etwa 15 Minuten und einmal mehrere Stunden auf dem Wasserbade und erhielten im ersteren Falle die von Grothe dargestellte, bei 86 bis 87° schmelzende Verbindung, im zweiten

<sup>1)</sup> Archiv d. Pharm. 1900, 610.



Falle einen bei 178° (nicht, wie Rizzo angiebt, bei 176°) schmelzenden Körper.

Die Analyse beider Verbindungen ergab die der unitären Formel eines Rhodanacetanilids entsprechende Zusammensetzung.

Die nähere Untersuchung des bei 178° schmelzenden Körpers ergab, dass derselbe identisch war mit einer Verbindung, welche

als Phenylthiohydantoin,  $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{CO} \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ , beschrieben ist und zuerst von Paul J. Meyer<sup>1)</sup> aus Chloracetanilid und Thioharnstoff dargestellt wurde.

Die bei 86 bis 87° schmelzende Verbindung erwies sich dagegen als ein Derivat der normalen Rhodanessigsäure, nicht, wie wir erwartet hatten, der Isorhodanessigsäure. Wie wir bei unseren früheren Untersuchungen der Rhodanessigsäuren gefunden haben, liefern die Verbindungen der Isorhodanessigsäure durch Erhitzen mit Alkalien Cyanwasserstoff, welcher durch die Berlinerblaureaction leicht nachzuweisen ist. Verbindungen einer normalen Rhodanessigsäure hatten wir bislang nicht erhalten, wohl aber solche, die dem oben erwähnten Phenylthiohydantoin analog zusammengesetzt waren. So liefert das Isorhodanacetamid durch

Behandlung mit Ammoniak das Thiohydantoin,  $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CO} \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ ; ferner erhielten wir aus Isorhodanacetylurethan durch längeres Erhitzen seiner Lösung einen Thiohydantoincarbonsäure-

ester,  $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{CO} \\ | \\ \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ , und auf analoge Weise noch einige andere ähnliche Verbindungen.

Es sind nun drei isomere Verbindungen denkbar, welche durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetanilid entstehen

können. I. Isorhodanacetanilid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{N}=\text{C}=\text{S} \end{array}$ , II. nor-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 10, 1965.

males Rhodanacetanilid,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ , und III. Phenyl-

thiohydantoin,  $\text{HNC} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{N}-\text{CO} \\ \diagdown \text{S}-\text{CH}_2 \end{array}$ . Da nun die von Grothe dar-

gestellte Verbindung beim Kochen mit Natronlauge keine Spur von Cyanwasserstoff lieferte, dieselbe sich aber andererseits als von dem Phenylthiohydantoin verschieden erwies und sich erst bei längerem Erhitzen ihrer Lösung in dieses verwandelte, so bleibt nur die Annahme eines normalen Rhodanacetanilids übrig.

Wir haben dann auch die übrigen, von Grothe beschriebenen Rhodanacetanilide von Neuem dargestellt und fanden, dass das o-Toluidid, p-Toluidid, p-Xylidid und p-Phenetidid, diejenigen also, welche sich von primären Aminen ableiten, Derivate der normalen Rhodanessigsäure sind, während die aus dem secundären Methylanilin erhaltene Verbindung sich als Isorhodan-

acetmethylanilid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ | \\ \text{N}=\text{C}=\text{S} \end{array}$ , erwies, da dasselbe im

Gegensatz zu den übrigen Verbindungen deutliche Blausäure-reaction gab. Versuche, auch die primären Anilide der Isorhodanessigsäure darzustellen, führten zu keinem Resultate. Nur einmal erhielten wir durch nur etwa zwei Minuten dauerndes Erhitzen von Chloracet-p-toluidid mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung einen Körper, welcher die Blausäurereaction lieferte und bei 114° schmolz, während das normale Rhodanacet-p-toluidid bei 125 bis 126° schmilzt. Die Krystallform beider Körper war dieselbe, und nach längerem Liegen gab der erstere die Blausäurereaction ebenso wenig mehr wie der letztere. Da uns die Darstellung eines die Blausäurereaction liefernden p-Toluidids nicht wieder gelungen ist, so vermögen wir nicht mit Sicherheit anzugeben, ob in dem bei 114° schmelzenden Körper Isorhodanacet-p-toluidid vorgelegen hat oder etwa eine Mischung desselben mit der normalen Verbindung.

Durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung des p- und o-Toluidids konnten wir aus beiden die bereits bekannten



Tolythiohydantoine erhalten, welche durch den Schmelzpunkt identificirt wurden.

Versuche, das Isorhodanacetmethylanilid durch Erhitzen seiner Lösung in die normale Verbindung oder in das entsprechende Thiohydantoin überzuführen, führten zu einem negativen Ergebniss. Selbst durch tagelanges Erhitzen der Lösung am Rückflusskühler sowohl wie im geschlossenen Rohr wurde das Isorhodanacetmethylanilid nicht verändert, es gab nach wie vor die Blausäurereaction und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt von  $79^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

Nachdem durch diese Versuche die Constitution der Rhodanacetanilide aufgeklärt war, versuchten wir, dieselben in die entsprechenden Carbaminthioglykolsäureanilide überzuführen, und zwar gelang uns dieses mit Leichtigkeit mittelst rauchender Salzsäure.

Rhodanacetanilid vom Schmelzpunkt  $86$  bis  $87^{\circ}$  wurde durch gelindes Erwärmen in rauchender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit Wasser versetzt. Es schied sich eine krystallinische Verbindung aus, welche völlig reines Carbaminthioglykolsäureanilid darstellte und dieselben Eigenschaften zeigte, wie die aus Chloressigsäure, Anilin und Rhodankalium dargestellte Verbindung.

Ebenso lieferten auch das o- und p-Toluidid durch Behandlung mit rauchender Salzsäure Verbindungen, welche mit den aus Chloressigsäure, o- und p-Toluidin und Rhodanammonium dargestellten und in der Literatur unter der falschen Bezeichnung Tolythiohydantoinensäuren beschriebenen Körpern identisch waren und als Carbaminthioglykolsäuretoluidide anzusehen sind.

Auch das Isorhodanacetmethylanilid liess sich durch rauchende Salzsäure glatt in eine Verbindung überführen, welche alle Eigenschaften einer Carbaminthioglykolsäureverbindung zeigte und keine Blausäurereaction mehr lieferte. In diesem Falle muss der partiellen Verseifung der CN-Gruppe zunächst die Umwandlung der Isorhodangruppe  $—N=C=S$  in die normale Gruppe  $—S—C\equiv N$  vorhergehen, welche, wie oben näher ausgeführt, beim Erhitzen der Lösung des Isorhodanacetanilids nicht eintritt. Das Carbaminthioglykolsäuremethylanilid lässt sich in analoger Weise wie das Anilid auch aus Chloressigsäure, Methyl-

<sup>1)</sup> In der Abhandlung von Grothe ist der Schmelzpunkt in Folge eines Druckfehlers zu  $69^{\circ}$  angegeben.

Isorhodanessigsäure	Normale Rhodanessigsäure	Ringförmige Verbindung
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{COOH}$ Freie Isorhodanessigsäure	—	$\begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{CO} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Senfölessigsäure
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{COOC}_2\text{H}_5$ Isorhodanessigsäure- äthylester	—	—
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{CONH}_2$ Isorhodanacetamid	—	$\begin{array}{c} \text{NH-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Thiohydantoin
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{CONHCOOC}_2\text{H}_5$ Isorhodanacetylurethan	—	$\begin{array}{c} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Thiohydantoincarbon- säureäthylester
—	—	$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\   \\ \text{N-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Thiohydantoincarbamid
—	—	$\begin{array}{c} \text{CONHC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{N-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Thiohydantoincarbanilid
—	$\text{CH}_2(\text{SCN})\text{CONHC}_6\text{H}_5$ Rhodanacetanilid	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{N-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ Phenylthiohydantoin
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{CONHC}_7\text{H}_7$ Isorhodanacet-p-toluidid ?	$\text{CH}_2(\text{SCN})\text{CONHC}_7\text{H}_7$ Rhodanacet p-toluidid	$\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_7 \\   \\ \text{N-CO} \\ \diagup \quad   \\ \text{HNC} \quad \text{S-CH}_2 \end{array}$ p-Tolylthiohydantoin
$\text{CH}_2(\text{NCS})\text{CON} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Isorhodanacetmethyl- anilid	—	—



anilin und Rhodankalium darstellen, aber nur in alkoholischer Lösung, nicht wie das Anilid auch in wässriger Lösung. Es bildet glänzende Blättchen, welche in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind und bei 147° schmelzen. Durch Alkalien spaltet es ebenfalls Cyansäure ab.

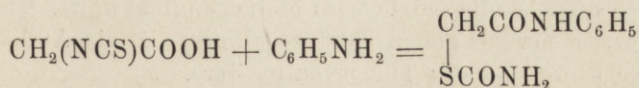
Die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen über die Rhodanessigsäuren lassen sich kurz wie folgt zusammenstellen.

Es giebt drei Reihen von isomeren Verbindungen, welche durch Einwirkung von Rhodankalium auf Chloressigsäure und deren Derivate erhalten werden können: Verbindungen der Isorhodansäure, der normalen Rhodanessigsäure und ringförmige Verbindungen. In der vorstehenden Tabelle sind die Hauptvertreter derjenigen Verbindungen zusammengestellt, welche wir bis jetzt dargestellt haben, oder welche bereits bekannt waren.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich ist, existiren die Verbindungen der Rhodanessigsäure in der Regel nur in einer oder in zweien der drei Reihen. Ob das p-Toluidid auch in der ersten Reihe in reinem Zustande darstellbar ist, müssen wir als fraglich bezeichnen. Verbindungen, welche der normalen Reihe angehören, liefern nur die aromatischen primären Amine. Alle Ester, auch aromatische Ester, existiren nur in der ersten Reihe, ebenso auch die Verbindungen der aromatisch-secundären Amine. Alle übrigen Verbindungen liefern auch Vertreter der dritten Reihe, welche als beständigste Form der Rhodanessigsäure-derivate anzusehen sind. Sowohl die Verbindungen der ersten als die der zweiten Reihe lassen sich durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in Verbindungen der Carbaminthioglycolsäure

$$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ | \\ \text{SCONH}_2 \end{array},$$
 überführen. Die freie Isorhodanessigsäure liefert

mit organischen Basen keine Salze, sondern durch molekulare Umlagerungen ebenfalls Verbindungen der Carbaminthioglycolsäure:

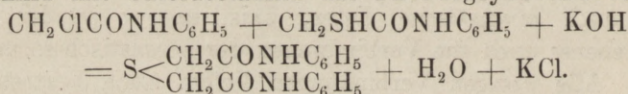


Dieselbe molekulare Umlagerung tritt nicht nur ein, wenn man die freie Isorhodanessigsäure auf Anilin und dessen Homologen

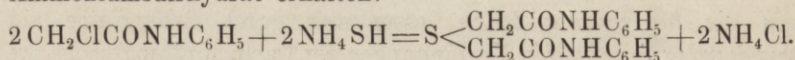
einwirken lässt, sondern auch bei der Einwirkung von Rhodansalzen auf chloressigsäure Amine. Da diese Reaction, wie wir durch weitere Untersuchungen feststellten, ganz allgemein auch auf andere Halogenfettsäureamide anwendbar ist, und die aus den entstandenen Carbaminverbindungen leicht zu erhaltenden Thiooxyfettsäureanilide in Folge der SH-Gruppe sehr reactionsfähige Körper darstellen, haben wir unsere Versuche in dieser Richtung noch weiter ausgedehnt, und es sollen einige derselben in dem Folgenden näher beschrieben werden.

## II.

Die Thiooxyfettsäureanilide sind vermöge der SH-Gruppe gerade wie die Mercaptane im Stande, eine ausserordentlich grosse Anzahl von Derivaten zu bilden. So entstehen z. B. durch gelinde Oxydation die entsprechenden Dithioverbindungen, mit Halogenalkylen die Derivate einer grossen Anzahl von alkythiooxyfettsäuren, mit Aldehyden und Ketonen analoge Verbindungen, wie sie von der freien Thioglycolsäure bereits bekannt sind. Weitere Derivate erhält man mit Halogenfettsäuren und deren Estern, Amiden, Aniliden etc., so entsteht z. B. aus Thioglycolsäureanilid mit Chloracetanilid das Thiodiglycolsäureanilid:



Dieselbe Verbindung hat Rizzo aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat erhalten:



Hierbei entsteht zunächst ebenfalls Thioglycolsäureanilid, welches aber sofort auf das noch vorhandene Chloracetanilid weiter einwirkt. Lässt man das Thioglycolsäureanilid auf Chloracetyloluide einwirken, so erhält man gemischte Anilide der Thiodiglycolsäure. Die Zahl der hier möglichen Verbindungen ist ausserordentlich gross, da man ja alle möglichen Chloracetanilide anwenden kann und ebenso sowohl Thioglycolsäureanilide wie die Anilide der Thiomilchsäure und der Thiooxybuttersäure.

Auch mit Chlorkohlensäureestern liefern die Anilide der Thiooxyfettsäuren sehr leicht Derivate, so erhält man z. B. aus



Thioglycolsäureanilid und Chlorkohlensäureäthylester eine Verbindung von der Formel  $\text{CO} \begin{cases} \text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ , das Carbox-äthylthioglycolsäureanilid.

Denkt man sich in dieser Verbindung die Gruppe  $\text{OC}_2\text{H}_5$  durch die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  ersetzt, so hat man wieder das Ausgangsproduct, das Carbaminthioglycolsäureanilid. Praktisch ist diese Reaction aber nicht ausführbar, da bei der Behandlung des Esters mit Ammoniak aus dem zunächst entstehenden Carbaminthioglycolsäureanilid durch das im Ueberschuss vorhandene Ammoniak sofort wieder Cyansäure abgespalten wird und wieder Thioglycolsäureanilid entsteht.

Das Wasserstoffatom der SH-Gruppe ist ferner durch Metalle ersetzbar, z. B. durch Kupfer, welches hier in der Oxydulform auftritt. Versetzt man eine ammoniakalische Lösung des Thioglycolsäureanilids mit Kupfersulfatlösung, so entsteht ein flockiger, gelbgrau gefärbter Niederschlag, welcher aus Cuprothioglycol-

säureanilid,  $\begin{array}{c} \text{Cu—SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{Cu—SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S—CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S—CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , und aus Dithioglycol-säureanilid,  $\begin{array}{c} \text{S—CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{S—CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , besteht. Letzteres entsteht

durch Oxydation eines Theiles des Thioglycolsäureanilids, welche durch das Kupfersulfat bewirkt wird.

Wir haben von der ausserordentlich grossen Zahl der Derivate der Thiooxyfettsäureanilide seither nur einige dargestellt. Die Darstellung derselben und ihre Eigenschaften sollen im Folgenden beschrieben werden.

### Dithioglycolsäureanilid.

Das einfachste Derivat des Thioglycolsäureanilids ist das erste Oxydationsproduct desselben, das Dithioglycolsäure-

anilid,  $\begin{array}{c} \text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{SCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \end{array}$ , welches bereits von Rizzo erhalten

wurde. Die Oxydation des Thioglycolsäureanilids erfolgt in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft. Am einfachsten erhält man die Verbindung, wenn man eine alko-

holische Lösung von Thioglycolsäureanilid mit Eisenchloridlösung versetzt. Das Eisenchlorid wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt. Es tritt aber nicht, wie beim Kupfer, Eisen an Stelle des Wasserstoffatoms der SH-Gruppe. Auch aus dem in ammoniakalischer Lösung mit Kupfersulfat erhaltenen Niederschlag erhält man leicht das Dithioglycolsäureanilid durch Ausziehen mit heissem Alkohol. Die auf diese Weise dargestellte Verbindung besitzt die von Rizzo bereits angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 160 bis 161°.

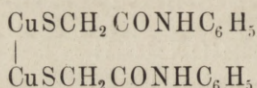
Analysen:

- I. 0,1915 Substanz gaben  $0,4056 \text{ CO}_2 = 0,1106 \text{ C} = 57,75 \text{ Proc. C}$ , und  $0,0811 \text{ H}_2\text{O} = 0,090 \text{ H} = 4,70 \text{ Proc. H}$ .
- II. 0,3455 Substanz gaben bei 14° und 749 mm Druck 25,2 ccm feuchten N = 0,02923 N = 8,46 Proc. N.

Berechnet für die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$ :

C = 57,83 Proc., H = 4,82 Proc., N = 8,43 Proc.

Das bei der Oxydation mit Kupfersulfat entstehende Cuprothioglycolsäureanilid



bleibt beim Ausziehen des Niederschlages mit Alkohol als ein amorphes, gelbes, nach dem Trocknen braunes Pulver zurück, welches in allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist.

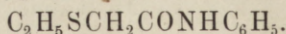
Analysen:

- I. 0,2688 Substanz gaben  $0,4100 \text{ CO}_2 = 0,1118 \text{ C} = 41,59 \text{ Proc. C}$ , und  $0,0357 \text{ H}_2\text{O} = 0,00952 \text{ H} = 3,54 \text{ Proc. H}$ .
- II. 0,3524 Substanz gaben bei 14° und 739 mm Druck 19,1 ccm feuchten N = 0,0218 N = 6,18 Proc. N.
- III. 0,3891 Substanz gaben  $0,1333 \text{ Cu}_2\text{S} = 27,32 \text{ Proc. Cu}$ .

Die Formel  $\text{Cu}_2\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_2$  verlangt:

C = 41,92 Proc., H = 3,49 Proc., N = 6,11 Proc., Cu = 27,51 Proc.

### Aethylthioglycolsäureanilid



Thioglycolsäureanilid (1 Mol.) wurde in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl (etwas mehr als 1 Mol.) und alkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH entsprechend) auf dem Wasserbade am Rückfluss-



kühler so lange erhitzt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden war, was in ganz kurzer Zeit erfolgte. Gleichzeitig zeigte eine Probe der Flüssigkeit nach Zusatz von Ammoniak keine reducirende Einwirkung auf Kupfersulfat mehr, sondern wurde durch eine sehr geringe Menge desselben sofort rein blau gefärbt, während bei Gegenwart von Thioglycolsäureanilid ein gelbgrauer Niederschlag entsteht. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, wodurch eine milchige Trübung entstand und sich Oeltropfen abschieden. Durch Reiben einer kleinen Menge der Emulsion mit einem Glasstabe auf dem Uhrglase wurden bald Krystalle erhalten, welche, der übrigen Menge der Flüssigkeit zugefügt, bald krystallinische Abscheidung des Körpers veranlassten. Die erhaltene Verbindung wurde in der Weise umkrystallisirt, dass dieselbe in kaltem Alkohol gelöst, und die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt wurde, bis eben eine milchige Trübung, aber noch keine Abscheidung von Oeltropfen entstand. Dann wurden einige zurückbehaltene Krystalle eingimpft und die Lösung einige Zeit der Ruhe überlassen. Es hatten sich nun reichliche Mengen farbloser blättchenförmiger Krystalle gebildet und ein weiterer vorsichtiger Zusatz von Wasser vermehrte diese Abscheidung nach einiger Zeit noch beträchtlich. Mit dem Hinzufügen von Wasser wurde so lange fortgefahren, bis ein weiterer Zusatz keine Trübung der Mutterlauge hervorrief. Das Aethylthioglycolsäureanilid schmilzt bei 61°, es löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol, in Wasser ist es so gut wie unlöslich.

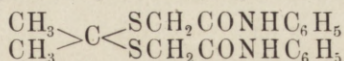
Analysen:

- I. 0,2542 Substanz gaben 0,3052 BaSO<sub>4</sub> = 0,0415 S = 16,48 Proc. S.  
 II. 0,1854 Substanz gaben 0,4170 CO<sub>2</sub> = 0,1137 C = 61,32 Proc. C.,  
 und 0,1078 H<sub>2</sub>O = 0,01198 H = 6,46 Proc. H.

Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NSO verlangt:

61,53 Proc. C, 6,66 Proc. H, 16,41 Proc. S.

### Dimethylmethylen-thioglycolsäureanilid



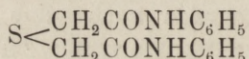
Thioglycolsäureanilid wurde in überschüssigem Aceton gelöst, was bereits leicht in der Kälte erfolgte, und in die Lösung

etwa 10 Minuten lang Salzsäuregas eingeleitet. Die hierdurch stark erwärmte Flüssigkeit wurde nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen und die erhaltene krystallinische Abscheidung aus reinem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung bildet farblose Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, unlöslich in Wasser sind und bei 174° schmelzen.

Analysen:

- I. 0,2528 Substanz gaben 0,5614 CO<sub>2</sub> = 0,1531 C = 60,56 Proc. C,  
und 0,1342 H<sub>2</sub>O = 0,0149 H = 5,89 Proc. H.
- II. 0,3936 Substanz gaben bei 20° und 751 mm Druck 26,5 ccm feuchten  
N = 0,02994 N = 7,51 Proc. N.
- Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> verlangt:  
C = 60,96 Proc., H = 5,88 Proc., N = 7,48 Proc.

### Thiodiglycolsäureanilid



Gleiche Moleküle Thioglycolsäureanilid und Chloracetanilid wurden in heissem Alkohol gelöst und die berechnete Menge alkoholischer 1/2 norm. Kalilauge hinzugefügt. Es trat sofort Ausscheidung von Chlorkalium auf. Die Mischung wurde noch einige Zeit erhitzt, dann das Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat mit Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt und stellte so feine Nadeln dar, welche bei 166 bis 167° schmolzen.

Analyse:

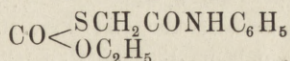
- 0,1998 Substanz gaben 0,4716 CO<sub>2</sub> = 0,1286 C = 64,36 Proc. C,  
und 0,0974 H<sub>2</sub>O = 0,0108 H = 5,41 Proc. H.
- Die Formel C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S verlangt:  
C = 64,00 Proc., H = 5,33 Proc.

Rizzo führt für das Thiodiglycolsäureanilid, welches er aus Chloracetanilid und Ammoniumsulfhydrat darstellte, 165° als Schmelzpunkt an, während R. Anschütz und F. Biernaux<sup>1)</sup> für dieselbe auf anderem Wege (aus Thiodiglycolsäuredichlorid und Anilin) dargestellte Verbindung 168° angeben.

<sup>1)</sup> Liebig's Annal. 273, 64—73.



Carboxäthylthioglycolsäureanilid

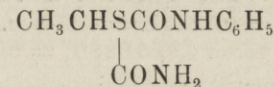


Thioglycolsäureanilid wurde in der berechneten Menge alkoholischer  $\frac{1}{2}$  norm. Kalilauge gelöst und die Lösung mit Chlorkohlensäureäthylester (gleiche Molecüle) versetzt. Es trat schon in der Kälte sofort Ausscheidung von Chlorkalium ein, so dass Erwärmen nicht nöthig war. Durch Zusatz von Wasser wurde der Körper abgeschieden und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er stellt farblose flache Nadeln dar, welche bei  $99^\circ$  schmelzen.

Analysen:

- I. 0,2563 Substanz gaben  $0,5214 \text{ CO}_2 = 0,1422 \text{ C} = 55,48 \text{ Proc. C}$ , und  $0,1272 \text{ H}_2\text{O} = 0,01413 \text{ H} = 5,51 \text{ Proc. H}$ .
  - II. 0,2307 Substanz gaben  $0,2356 \text{ BaSO}_4 = 0,03236 \text{ S} = 14,03 \text{ Proc. S}$ .
  - III. 0,3386 Substanz gaben bei  $18^\circ$  und 762 mm Druck  $17,7 \text{ ccm}$  feuchten  $\text{N} = 0,0205 \text{ N} = 6,05 \text{ Proc. N}$ .
- Berechnet für die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NSO}_3$ :  
 $\text{C} = 55,23 \text{ Proc.}$ ,  $\text{H} = 5,44 \text{ Proc.}$ ,  $\text{S} = 13,39 \text{ Proc.}$ ,  $\text{N} = 5,86 \text{ Proc.}$

$\alpha$ -Carbaminthiomilchsäureanilid

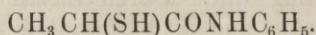


15 g  $\alpha$ -Brompropionsäure und 9 g Anilin wurden in etwa 100 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 10 g Rhodankalium einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde Wasser hinzugefügt, so dass sich das entstandene Anilid ölig abschied und das ausgeschiedene Chlorkalium in Lösung ging. Durch Impfen mit einer kleinen Menge des durch Reiben mit einem Glasstabe festgewordenen Körpers wurde die ganze Menge desselben leicht krystallinisch erhalten und dann in der Weise umkrystallisirt, dass die kalte alkoholische Lösung bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt und mit einigen zurückbehaltenen Krystallen geimpft wurde. Es schieden sich glänzende Blättchen aus, welche bei  $117^\circ$  schmolzen, sich leicht in Alkohol lösten, in Wasser aber unlöslich waren.

Analysen:

- I. 0,2899 Substanz gaben 0,5648 CO<sub>2</sub> = 0,1540 C = 53,12 Proc. C,  
und 0,1350 H<sub>2</sub>O = 0,0150 H = 5,17 Proc. H.
- II. 0,1905 Substanz gaben 0,1988 BaSO<sub>4</sub> = 0,0273 S = 14,33 Proc. S.
- III. 0,1615 Substanz gaben bei 17° und 756 mm Druck 17,5 ccm  
feuchten N = 0,0202 N = 12,50 Proc. N.
- Die Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> verlangt:  
C = 53,57 Proc., H = 5,35 Proc., S = 14,28 Proc., N = 12,50 Proc.

α-Thiomilchsäureanilid

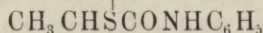
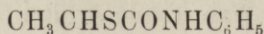


Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Carbaminthio-  
milchsäureanilid mit 10procentiger Ammoniakflüssigkeit bis zur fast  
völlig erfolgenden Lösung erhitzt und diese dann in der bei der  
Darstellung des Thioglycolsäureanilids näher beschriebenen Weise  
mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Thiomilchsäure-  
anilid sich zunächst ölig abschied, aber leicht durch Reiben mit  
einem Glasstabe krystallinisch erhalten wurde. Die Reinigung  
der Verbindung erfolgte ebenso wie bei dem Carbaminthiomilch-  
säureanilid. Auf diese Weise wurden farblose Blättchen erhalten,  
welche bei 91° schmolzen.

Analysen:

- I. 0,2200 Substanz gaben 0,4790 CO<sub>2</sub> = 0,1306 C = 59,36 Proc. C,  
und 0,1228 H<sub>2</sub>O = 0,01364 H = 6,20 Proc. H.
- II. 0,2420 Substanz gaben 0,3065 BaSO<sub>4</sub> = 0,04209 S = 17,39 Proc. S.
- Die Formel C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NSO verlangt:  
C = 59,66 Proc., H = 6,07 Proc., S = 17,67 Proc.

α-Dithiomilchsäureanilid



Eine alkoholische Lösung des Thiomilchsäureanilids wurde  
zunächst mit Eisenchlorid bis zur Gelbfärbung versetzt und dann  
Wasser hinzugefügt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag  
wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und lieferte so  
farblose, bei 160° schmelzende Nadeln.

Analyse:

- 0,2042 Substanz gaben 0,4508 CO<sub>2</sub> = 0,1229 C = 60,13 Proc. C, und  
0,1064 H<sub>2</sub>O = 0,0118 H = 5,77 Proc. H.

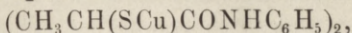


Die Formel  $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$  verlangt:

C = 60,06 Proc., H = 5,55 Proc.

Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung des Thiomilchsäureanilids durch Kupfersulfatlösung. Gleichzeitig entstand hierbei das

### Cuprothiomilchsäureanilid



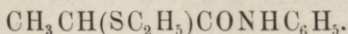
welches feucht eine grügelbe Farbe besitzt, trocken ein grünlich-braunes amorphes Pulver darstellt.

Analyse:

0,0822 Substanz gaben 0,0263  $Cu_2S$  = 0,02097 Cu = 25,51 Proc. Cu.

Die Formel  $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2Cu_2$  verlangt 25,92 Proc. Cu.

### $\alpha$ -Aethylthiomilchsäureanilid



Dasselbe wurde aus Thiomilchsäureanilid, Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge in genau derselben Weise dargestellt und umkrystallisirt wie das Aethylthioglycolsäureanilid. Es stellt farblose Blättchen dar, welche bei  $97^\circ$  schmelzen, in Alkohol sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

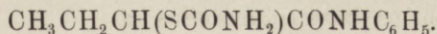
Analysen:

0,2540 Substanz gaben 0,5815  $CO_2$  = 0,1586 C = 62,44 Proc. C und 0,1664  $H_2O$  = 0,01849 H = 7,28 Proc. H.

Die Formel  $C_{11}H_{15}NSO$  verlangt:

C = 62,67 Proc., H = 7,17 Proc.

### $\alpha$ -Carbaminthiooxybuttersäureanilid



Diese Verbindung wurde aus  $\alpha$ -Brombuttersäure, Anilin und Rhodankalium in gleicher Weise erhalten wie das Carbaminthiomilchsäureanilid. Es stellt glänzende Blättchen dar, welche bei  $120^\circ$  schmelzen, leicht in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind.

Analysen:

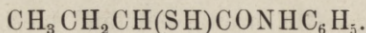
I. 0,2558 Substanz gaben 0,5236  $CO_2$  = 0,1428 C = 55,82 Proc. C und 0,1346  $H_2O$  = 0,01495 H = 5,84 Proc. H

II. 0,3108 Substanz gaben 0,3070  $BaSO_4$  = 0,04216 S = 13,56 Proc. S.

III. 0,2092 Substanz gaben bei  $17^\circ$ , und 750 mm Druck 22 cem feuchten N = 0,02519 N = 12,04 Proc. N.

Berechnet für die Formel  $C_{11}H_{12}N_2SO_2$ :  
 C = 55,46 Proc., H = 5,88 Proc., N = 11,76 Proc., S = 13,44 Proc.

**$\alpha$ -Thiooxybuttersäureanilid**



Carbaminthiooxybuttersäureanilid wurde mit Alkohol und 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit bis zur Lösung erhitzt und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch das Thiooxybuttersäureanilid sich ölig abschied und wie das Thiomilchsäureanilid krystallinisch erhalten werden konnte. Es stellt farblose, feine Nadeln dar, welche bei  $95^\circ$  schmelzen.

Analysen:

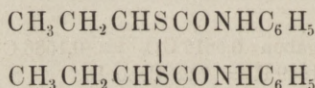
- I. 0,2087 Substanz gaben  $0,2480 BaSO_4 = 0,03406 S = 16,32$  Proc. S.  
 II. 0,3000 Substanz gaben bei  $24^\circ$  und 751 mm Druck 20 ccm feuchten  
 N = 0,02215 N = 7,36 Proc. N.

Die Formel  $C_{10}H_{12}NSO$  verlangt:

$$S = 16,41 \text{ Proc.}, N = 7,18 \text{ Proc.}$$

Durch Oxydation mit Eisenchlorid in neutraler und mit Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung konnte aus dem Thiooxybuttersäureanilid leicht das

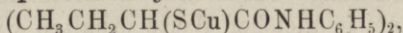
**$\alpha$ -Dithiooxybuttersäureanilid**



erhalten werden, welches, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine, farblose Nadeln darstellt, welche bei  $110^\circ$  schmelzen.

Bei der Oxydation mittelst Kupfersulfat entstand auch hier neben dem Dithiooxybuttersäureanilid das

**Cuprothiooxybuttersäureanilid**



welches in seinem Aussehen der Kupferverbindung des Thio-glycolsäureanilids gleicht.

Analyse:

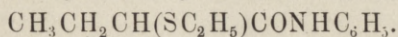
- 0,3542 Substanz gaben  $0,2200 Cu_2S = 0,0877 Cu = 24,76$  Proc. Cu.  
 Die Formel  $C_{20}H_{24}N_2S_2O_2Cu$  verlangt 24,90 Proc.  $Cu_2$ .

Bei der Oxydation einer alkoholischen Lösung des Thiooxybuttersäureanilids mit Eisenchlorid treten eigenthümliche Farben-



erscheinungen auf, indem jeder Zusatz von Eisenchlorid eine tief dunkelviolette Färbung erzeugt, welche aber bald wieder verschwindet und bei einem Ueberschuss von Eisenchlorid einer rein gelben Farbe Platz macht. Fügt man dann Wasser hinzu, so entsteht zunächst eine milchige Trübung und erst nach längerem Stehen scheidet sich die Dithioverbindung krystallinisch ab.

**$\alpha$ -Aethylthiooxybuttersäureanilid**



Diese Verbindung wurde aus Thiooxybuttersäureanilid, Jodäthyl und alkoholischer Kalilauge in derselben Weise erhalten und gereinigt wie das Aethylthioglycolsäureanilid. Es stellt feine, farblose Nadeln dar, welche bei 68° schmelzen.

Analyse:

0,2067 Substanz gaben 0,2128 BaSO<sub>4</sub> = 0,02922 S = 14,13 Proc. S.

Die Formel C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NSO verlangt 14,35 Proc. S.

Die umfangreichen Untersuchungen über die Anilide der Thiooxyfettsäuren haben wir an dieser Stelle abgebrochen. Ueber die im Laboratorium für pharmaceutische Chemie von unseren Schülern weiter fortgesetzten Untersuchungen wird an anderer Stelle berichtet werden.