

Weitere, stärker brechbare Linien habe ich noch nicht erhalten, da ich mit Glasprismen arbeitete, welche das ultraviolette Licht stark absorbieren. Huggins benutzte Quarzprismen und erhielt in Folge dessen noch sechs Sternlinien jenseits Wellenlänge 3790. Die frappante Uebereinstimmung der gegebenen Wasserstofflinien mit Huggins' Sternlinien berechtigt aber zu der Vermuthung, dass auch die übrigen Linien im Spectrum der weissen Sterne dem Wasserstoff angehören¹⁾.

Es bedarf noch der genaueren Untersuchung mit Apparaten grösserer Dispersion, um die Frage zu entscheiden, ob die neuen Wasserstofflinien auch im Sonnenspectrum enthalten sind²⁾. Die fünfte Wasserstofflinie wird sich schwer erkennen lassen, da sie durch die anliegende, sehr breite Calciumlinie H' verdeckt wird. Ich vermute aber, dass dieselbe schon in der Chromosphäre gesehen worden ist.

Lockyer weist auf die Beobachtungen Young's hin, nach welchen die H'-Linie (Fraunhofer) 25mal, die H''-Linie nur 50mal „in die Chromosphäre injicirt“ gesehen wurde, und erklärt dieses selbstständige Auftreten der H'-Linie (ohne H'') aus der von ihm vorausgesetzten Dissociation des Calciums. Ich dagegen deute die von Young einzeln (ohne die H''-Linie) gesehene H'-Linie als die fünfte Wasserstofflinie Hd_ε.

Berlin, 6. Februar 1880.

75. C. Liebermann und M. Voeltzkow: Ueber Phenylsenfölglycolid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Vor einiger Zeit hat der Eine³⁾ von uns in Gemeinschaft mit A. Lange darauf hingewiesen, dass dem Sulphydantoin und seinen phenylirten und tolylirten Abkömmlingen sowie einer Anzahl ähnlicher Verbindungen wegen ihrer Spaltung in Sulfofeglycolsäure (SH . CH₂ . CO₂H) eine andere als die bisher angenommene Constitution zugeschrieben werden müsse, da in ihnen dieser Reaction zufolge der Rest --- CH₂ . CO₂H nicht mit dem Stickstoff, sondern mit dem Schwefel in direkter Bindung steht. Zugleich ergab diese Constitutionsauffassung, dass bei der Bildung der genannten Verbindungen der

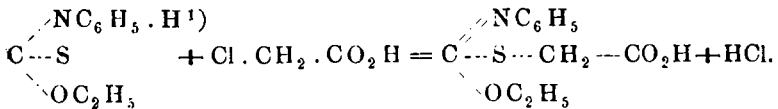
¹⁾ Bei einer in den letzten Tagen wiederholten Aufnahme eines Wasserstoffspectrums von ausgezeichneter Helligkeit erhielt ich noch eine neue Linie; ihre Wellenlänge ergab sich zu 3769. Huggins giebt eine Sternlinie an zu 3767.5, eine Uebereinstimmung, die die oben gegebene Ansicht noch mehr bekräftigt.

²⁾ Bekanntlich sind nicht alle Linien der irdischen Stoffe, deren Existenz in der Sonne als erwiesen erachtet wird, umgekehrt zu sehen.

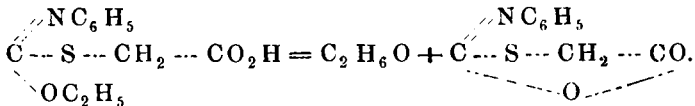
³⁾ Diese Berichte XII, 1588.

Schwefel in einer neuen, eigenthümlichen Weise betheiligt ist, wie sie damals schon für die alkylirten Thiamide von Wallach, Bernthsen u. A. erkannt war und seitdem auch durch die Entstehung von Hofmann's sog. Chlorsenöl bestätigt worden ist. Am Schluss unserer Mittheilung hoben wir damals hervor, dass, da sonach die Bildung der Sulfhydantoine aus den Sulfoharnstoffen auf der Reaction des doppelgebundenen Schwefelatoms beruhe, auch andere schwefelhaltige Verbindungen, in denen die Amidgruppen ganz oder theilweise fehlen, in analoger Weise würden reagiren können, und stellten Versuche mit solchen Verbindungen z. B. den Sulfurethanen in Aussicht.

Wir haben zunächst die Wirkung der Chloressigsäure auf Phenylsulfurethan untersucht, wobei wir gleiche Moleküle beider Verbindungen in wenig absolutem Alkohol gelöst mehrere Stunden im Rohr auf 160—170° erhitzen. Wir erwarteten, dass die Reaction in folgender Weise verlaufen würde:



Die gebildete, in weissen Blättchen krystallisirte Verbindung besass jedoch nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern entspricht der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2$, welche durch Austritt eines Moleküls Alkohol aus der erwarteten zu Stande kommt. Da der Alkoholaustritt hier nur in einer Weise möglich ist, kommt dieser Verbindung folgende Constitutionsformel zu:



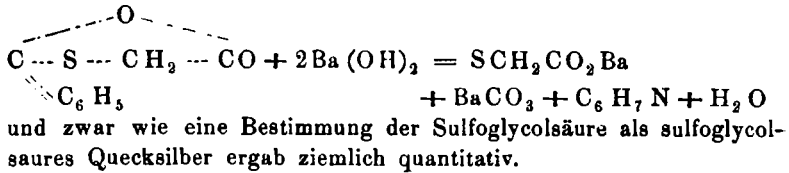
Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und kochendem Wasser löslich; aus letzterem krystallisirt sie in langgestreckten, schönen, weissen Blättchen, welche bei 148° schmelzen und sich fast unzersetzt verflüchtigen lassen. Ihre Zusammensetzung wurde

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$
C	56.22 pCt.	55.96 pCt.
H	3.68 -	3.63 -

1) Oder ist die Formel der Sulfurethane $\begin{array}{c} \diagup \text{NR} \\ \text{C} \cdots \text{S} \cdots \text{H} \\ \diagdown \text{OR}' \end{array}$? Diese Frage soll demnächst entschieden werden. Jedenfalls löst sich Phenylsulfurethan in warmem Barytwasser, greift in ätherischer Lösung Natrium an und giebt eine weisse Silberfällung. L.

Sie ist, wie auch der direkte Vergleich zeigte durchaus identisch mit dem bisher unbenannten Zersetzungsprodukt, welches Lange bei der Einwirkung von Salzsäure auf Diphenylsulphydantoin¹⁾ erhielt.

Beim Kochen mit Barythydrat zerfällt unsere Verbindung sofort unter Abscheidung von kohlen saurem Baryt, während Anilin überdestillirt und die rückständige Lösung, mit der vortrefflichen Reaction von Andreach geprüft, Sulfo glycolsäure enthält. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung:



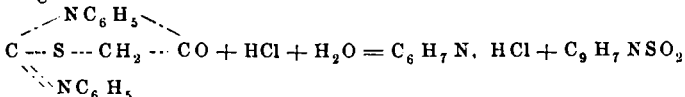
Um den Einwand auszuschliessen, dass unsere Verbindung sich hier wie in dem Versuch von Lange aus Diphenylsulfoharnstoff gebildet habe, welcher durch partielle Zersetzung des Phenylsulfourethans mittelst geringer Mengen Salzsäure hätte entstanden sein können, wurde Phenylsulfourethan mit Alkohol und ein klein wenig Salzsäure im Rohr erhitzt. Diphenylsulfoharnstoff wurde unter diesen Versuchsbedingungen nicht beobachtet; unsere Verbindung entsteht daher primär aus dem Urethan.

Für unsere Verbindung ergibt sich, wenn man den Spaltstrich

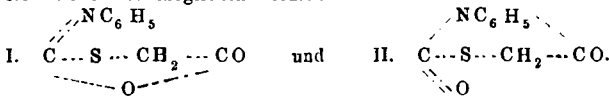


Phenylsenfölglycolid, welcher eine bequeme Namenbildung für eine Reihe zu erwartender, analoger Verbindungen einschliesst. Diese Benennung musste eine direktere Synthese der Verbindung nahe legen. Senföl und Glycolid reagiren indess der Unlöslichkeit des Glycolids wegen nicht oder schwer auf einander; Senföl und Chloressigsäure allein verharzen bei 150°. Erhitzt man gleiche Moleküle Senföl und

¹⁾ Aus der Bildung dieser Verbindung aus Diphenylsulphydantoin nach der Gleichung:



ergeben sich die beiden möglichen Formeln:

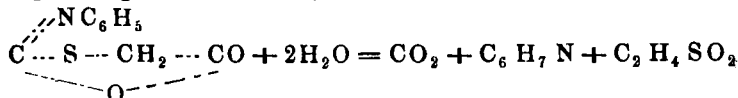


Von diesen hatte ich in der früheren Abhandlung der Kürze wegen nur die eine (II.) erwähnt, während nach dem oben Gesagten die Formel I jetzt als die richtige zu bezeichnen ist.

Chloressigsäure unter Zusatz von etwas Alkohol auf 160—170°, so bildet sich fast quantitativ Phenylsenfölglycolid, so dass diese Reaction die beste Methode zur Darstellung der Verbindung abgibt. Da sich in ihr jedoch vorübergehend Phenylsulfurethan bilden kann, so ist sie für die Reactionsfähigkeit des Senföls selbst nicht beweisend. Schliesslich haben wir das Phenylsenfölglycolid zu erhalten versucht, indem wir Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas alkoholfreiem Aether einschmolzen. Das erhaltene Produkt scheint aber eine andere Verbindung oder wenigstens viel unreiner zu sein als bei dem Zusatz von Alkohol.

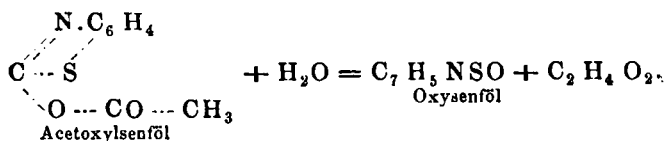
Chloressigäther scheint sich gegen Phenylsulfurethan der Chloressigsäure ähnlich zu verhalten.

Das Phenylsenfölglycolid ist dem von A. W. Hofmann als Acetoxysenföl im vorletzten Heft dieser Berichte beschriebenen Körper isomer. Die Eigenschaften beider Verbindungen sind verschieden und die Constitutionsdifferenz spiegelt sich sehr scharf in den Zerfallsleichungen mit Alkalien, indem:



Phenylsenfölglycolid

und:



Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

76. E. Baumann: Zur Kenntniss der aromatischen Produkte des Thierkörpers.

[Aus der chem. Abtheilung des physiolog. Institutes in Berlin.]

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Die Hydroparacumarsäure ist, wie ich früher gezeigt habe, das nächste Umwandlungsprodukt des Tyrosins bei der Fäulniss¹⁾. Unter den Bedingungen, bei welchen ich das Tyrosin zersetzte, treten nach mehreren Tagen noch keine weiteren Zersetzungsprodukte desselben, insbesondere keine flüchtigen Phenole, auf. Diese Zersetzung bietet daher ein bequemes Mittel zur Darstellung der Hydroparacumarsäure; 20 g Tyrosin lieferten gegen 12 g reine Hydroparacumarsäure vom Schmelzpunkte 125°.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1452.