

Uebrigens habe ich diese Säure aus meinem Amin auch noch in anderer Weise, nach Weith's Methode (Umwandlung desamins in Thioharnstoff, Senföl, dann Nitril) darstellen können.

Die Ueberführung des gleichenamins durch salpétrigsaures Aethyl in ein Isobutyltoluol bot, in Folge starker Harzbildung, bedeutende Schwierigkeiten, aber sie vollzog sich in durchaus glatter Weise, als ich, auf Vorschlag des Hrn. Prof. Merz, das Amin zuerst, nach gewöhnlichem Verfahren, in das entsprechende Diazochlorid verwandelte und auf dieses Zinnsalz einwirken liess. Ein Ueberschuss an Salzsäure wurde vermieden.¹⁾

Der Kohlenwasserstoff, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot C_4H_9$, bildet ein farbloses, angenehm aromatisch, ähnlich wie Cymol riechendes Oel, das constant bei 185^0 (uncorr.) destillirt.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Körper identisch mit dem *m*-Isobutyltoluol von Kelbe.²⁾

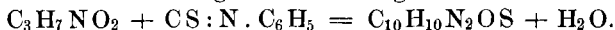
Da die Untersuchung der zwei isobutylirten *o*-Toluidine noch eine geraume Zeit in Anspruch nehmen dürfte, so wünsche ich durch die hier gemachte vorläufige Mittheilung mir das betreffende Gebiet zu wahren.

Universität Zürich, Laborat. des Prof. V. Merz, Februar 1884.

112. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Amidosäuren.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Kürzlich³⁾ habe ich berichtet, dass die Einwirkung von Phenylsenföl auf Alanin nach folgender Gleichung verläuft:



In ähnlicher Weise entstehen aus Phenylsenföl und Glycocol resp. Leucin die Körper $C_9H_9N_2OS$ und $C_{13}H_{16}N_2OS$. Nachdem meine Untersuchung über diese Körper, sowie über einige andere, durch ähnliche Reaktionen entstandene Verbindungen beendet ist, will ich jetzt die gewonnenen Resultate in aller Kürze mittheilen; in den Details muss ich auf meine ausführlichere Abhandlung⁴⁾ hinweisen.

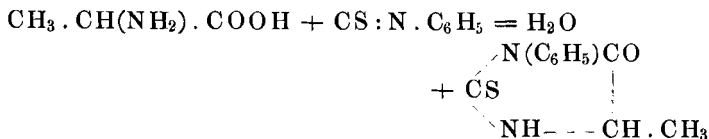
¹⁾ Auch andere aromatische Amine beziehungsweise deren Diazoderivate können in obiger Weise glatt in Kohlenwasserstoffe übergeführt werden. Näheres hierüber später. V. Merz.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2560.

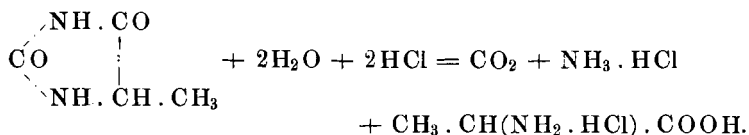
³⁾ Diese Berichte XVI, 1544.

⁴⁾ »Om sulfokarbimiden in verkan på amidosyror«. Akademish afhandling. Helsingfors 1884.

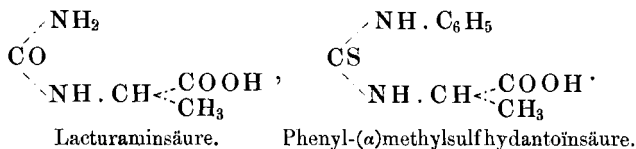
Drückt man nun die Entstehung des Phenyl-(α)methylsulphydantoin's aus Alanin und Phenylsenföf in folgender Weise aus:



so ist die Analogie des Phenyl-(α)methylsulphydantoin's mit dem Lactylharnstoff in ihrer Bildungsweise kaum zu verkennen. Ein weiterer Umstand, der für die ähnliche Constitution der beiden Körper spricht, ist das Verhalten derselben zur concentrirten Salzsäure bei 150°. Urech giebt an, dass der Lactylharnstoff unter diesen Bedingungen nach folgender Gleichung gespalten wird:



Oben habe ich gezeigt, dass das Phenyl-(α)methylsulphydantoin, abgesehen von der ungleichen Menge des an der Reaction theilnehmenden Wassers, die durch den Schwefelgehalt des Körpers bedingt wird, eine ganz ähnliche Spaltung erleidet. Ferner geht der Lactylharnstoff beim Kochen mit Barytwasser¹⁾ in die Lacturaminsäure über, wie oben gezeigt giebt auch das Phenyl-(α)methylsulphydantoin durch Einwirkung von alkoholischem Kali die entsprechende Säure. Die Lacturaminsäure spaltet bei 140° 1 Molekül Wasser²⁾ ab und wird in Lactylharnstoff zurückverwandelt, während die Phenyl-(α)methylsulphydantoin'ssäure schon bei gewöhnlicher Temperatur eine ähnliche Umwandlung erleidet. Die Verwandtschaft der beiden genannten Säuren tritt wohl am deutlichsten aus folgenden Constitutionsformeln hervor:



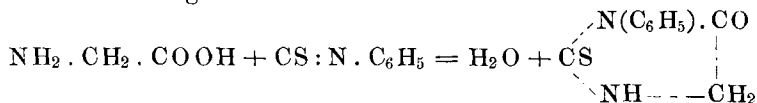
Das Phenyl-(α)methylsulphydantoin ist daher als ein Sulphydantoin zu betrachten, in dem ein Imidwasserstoff durch Phenyl, und ein zweiter, in dem Glycolylreste, ---CH₂.CO---, befindlicher durch Methyl ersetzt ist. Die Substitution in dem Glycolylreste habe ich durch das Zeichen (α) angegeben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm., 169, 128.

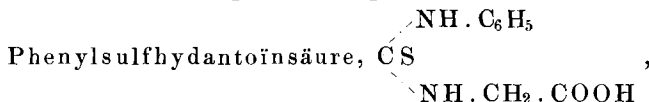
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 165, 102.

Phenylsulphydantoïn

entsteht durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit Phenylsenfölnach der Gleichung:



Es bildet goldgelbe Blätter, die in dem monosymmetrischen Krystallsystem krystallisiren, und löst sich in Alkalien mit einer nach einiger Zeit verschwindenden Rosafarbe. Die Alkalisalze, deren Entstehung wohl auf der Ersetzbarkeit des Imidwasserstoffs beruht, sind in isolirtem Zustande nicht existenzfähig; Silbernitrat und Bleinitrat fallen aus ihren Lösungen die entsprechenden Schwefelmetalle. Bleioxyd und Wasser bilden beim Kochen fast momentan Bleisulfid. Der Körper zersetzt sich bei ca. 200° Wird er mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis gekocht, so geht er in das Kaliumsalz der



über, das durch Abdunsten der tiefrothen Mutterlauge, Auswaschen mit Aether, Lösen in Wasser, Abdunstenlassen und Waschen mit Alkohol gereinigt und nahezu farblos erhalten wird. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{SK}$.

	Berechnet	Gefunden
K	15.73	15.47 pCt.

Die freie Säure ist ein unbeständiges Oel, das binnen Kurzem in das Phenylsulphydantoïn zurückverwandelt wird. Die Salze der Säure gleichen denen der Phenyl-(α)methylsulphydantoïnsäure.

Das Phenylsulphydantoïn und die Phenylsulphydantoïnsäure sind isomer mit dem von P. Meyer¹⁾ hergestellten Phenylthiohydantoïn und der Phenylthiohydantoïnsäure. Die Constitution dieser Verbindungen und der mit ihnen verwandten Körper, das von Maly²⁾, Volhard³⁾, Nencki⁴⁾, Mulder⁵⁾, Claësson⁶⁾ und Andreasch⁷⁾ hergestellte Thiohydantoïn, die Thiohydantoïnsäure Maly's⁸⁾ und das

1) Diese Berichte X, 1965 und XIV, 1660.

2) Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

3) Ann. Chem. Pharm. 166, 383.

4) Diese Berichte VI, 599.

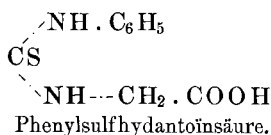
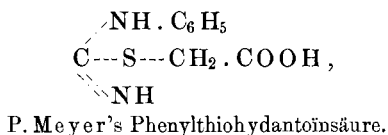
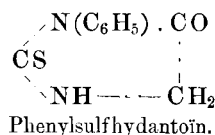
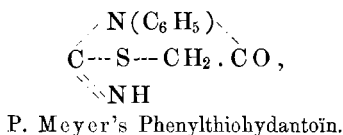
5) Diese Berichte VIII, 1264.

6) Diese Berichte X, 1352.

7) Diese Berichte XIII, 1422.

8) Ann. Chem. Pharm. 189, 380.

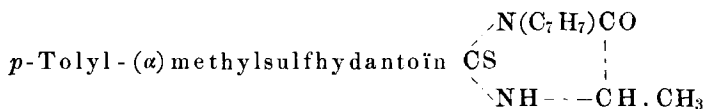
Diphenylthiohydantoin Lange's¹⁾ hat Liebermann²⁾ festgestellt. Er hat gefunden, dass ihre Konstitution der Struktur des Hydantoins ganz unähnlich ist, indem das in ihren Molekülen gebundene Schwefelatom einfach an zwei Kohlenstoffatome und nicht doppelt an eins gebunden ist, wie die Analogie mit dem Hydantoin voraussetzt. Zuletzt sagt er in jener oben citirten Abhandlung: »Mit der Begründung einer neuen Sulphydantoinformel schwindet entweder die Analogie mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, oder wir treten der Frage gegenüber, ob gleichzeitig auch die Formeln der Sauerstoffverbindungen geändert werden sollen. Für die letztere Alternative fehlt es vorläufig durchaus an zureichenden Gründen.« Die Existenz der von mir dargestellten substituirten Sulphydantoine entscheidet diese Frage in befriedigender Weise. Sie reihen sich nämlich durch ihre Bildungsweise und durch die Uebereinstimmung in Eigenschaften und Spaltungsprodukten den entsprechenden Sauerstoffverbindungen nahe an. Ihr charakteristisches Verhalten, beim Kochen mit Silber- resp. Bleioxyd und Wasser entschwefelt zu werden, beweist, dass das Schwefelatom an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist. Sie sind daher wahre Sulphydantoine und die Richtigkeit der Hydantoinformel kann also nicht bezweifelt werden. Die Unähnlichkeit in der Konstitution der isomeren Sulphydantoine tritt durch die folgenden Formeln hervor:



Um die Unähnlichkeit dieser Verbindungen auch in ihrer Benennung hervortreten zu lassen, schlage ich vor, die von mir dargestellten Körper, welche das Schwefelatom zweiwerthig an einem Kohlenstoffatom enthalten, Sulphydantoine resp. Sulphydantoin-säuren, die damit isomeren aber und deren Homologen, in welchen das Schwefelatom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, Thiohydantoine resp. Thiohydantoin-säuren zu benennen. (Siehe auch von Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen. 3. Auflage. Note auf Seite 366.)

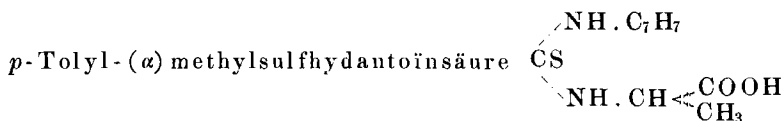
¹⁾ Diese Berichte XIV, 596.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 121.



Auch das *p*-Tolylsenföhl und das Alanin reagieren beim Erhitzen ihrer Mischung auf einander unter Wasserabspaltung. Das Produkt, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose, mikroskopische Prismen, die bei 197° (uncorr.) schmelzen. Sonst hat der Körper ähnliche Eigenschaften wie die oben beschriebenen verwandten Verbindungen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ S		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	60.00	60.27	—	—	pCt.
H	5.45	5.65	—	—	»
N	12.73	—	12.56	—	»
S	14.55	—	—	14.41	»



Wird das *p*-Tolyl-(α)methylsulphydantoïn mit der äquivalenten Menge Kalihydrat, in der 30fachen Menge starken Alkohols gelöst, auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung das Kaliumsalz der Säure in feinen Nadeln aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol ist das Salz rein; eine Kaliumbestimmung führte zu der Formel C₁₁H₁₃N₂O₂S · K.

	Gefunden	Berechnet
K	14.43 pCt.	14.38 pCt.

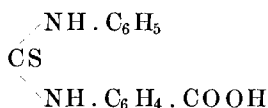
Die freie Säure, aus der Lösung des Kaliumsalzes gefällt, bildet eine farblose Flüssigkeit, die binnen 2—3 Stunden vollständig in ihr inneres Anhydrid zurückverwandelt wird. Ihrer Unbeständigkeit wegen ist sie für die Analyse nicht zu isoliren. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Alkalisalzen aus, und zeigt sich somit als eine starke Säure. Die Lösung des *p*-Tolyl-(α)methylsulphydantoïnsäuren Kaliums giebt mit Schwermetallen ähnliche Niederschläge wie die verwandten oben beschriebenen Säuren dieser Reihe.

Die Senföle der Fettgruppe wirken weder in alkalischer Lösung noch beim einfachen Erhitzen auf die Amidofettsäuren unter Bildung substituirtter Sulphydantoïne ein; im letzteren Falle entstehen neutrale, ölige und widerlich riechende Produkte, welche weder krystallisiren noch durch Destillation gereinigt werden können, weil sie sich hierbei zersetzen. Auf die zweibasische Amidosäure, Asparaginsäure, wirken

weder die aromatischen noch die zu den Methanderivaten gehörigen Senföle ein.

Die Resultate, welche ich durch Einwirkung von Phenyl- und *p*-Tolylsenföl auf einige Amidofettsäuren erhalten hatte, veranlassten mich, meine Untersuchung auch auf einen Repräsentanten der aromatischen Amidosäuren auszudehnen. Von diesen war mir die *m*-Amidobenzoësäure am leichtesten zu beschaffen.

Ueber die Einwirkung der Senföle auf aromatische Amidosäuren habe ich in der Literatur eine kurze Notiz¹⁾ von Merz und Weith gefunden, welche durch Kochen von äquivalenten Mengen Phenylsenföl und Amidobenzoësäure (welche?) zu einem »Oxybenzoylthioharnstoff« gelangt sind, dem sie die Formel:



beilegen. Dieser Angabe sind weder analytische Daten noch eine Beschreibung beigefügt. Später haben Rathke und Schäfer²⁾ dieselbe Verbindung aus ihrer Senfölbenzoësäure zu bekommen geglaubt; sie haben den Körper analysirt und seinen Schmelzpunkt zu 190 bis 191^o bestimmt.

Bei der Wiederholung der Versuche von Merz und Weith stellte es sich heraus, dass Phenylsenföl und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung auf einander einwirken, es entsteht aber zugleich eine Menge schmieriger Nebenprodukte, welche die Isolirung des Hauptproduktes unmöglich machen. Ich schlug deshalb folgenden Weg bei Bereitung und Reinigung des Produktes ein. 10 g Phenylsenföl und ebensoviel *m*-Amidobenzoësäure wurden im Einschlussrohre während 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Das Rohr öffnete sich ohne Druck und der Inhalt desselben bestand aus einer harten krystallinischen Masse; die Reaktion hatte sich ohne vorheriges Schmelzen der Bestandtheile vollzogen. Das Reaktionsprodukt wurde fein pulverisirt und mit einem Ueberschusse von warmer verdünnter Ammoniaklösung behandelt; hierbei löste sich fast alles mit Ausnahme eines kleinen Theiles, der nach dem Umkrystallisiren, erst aus Benzol, dann aus Alkohol, den Schmelzpunkt des Diphenylsulfoharnstoffes 144^o zeigte, mit dessen Formel C₁₃H₁₂N₂S auch die Analyse stimmende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
N	12.28 pCt.	12.46 pCt.

¹⁾ Diese Berichte III, 244.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 106.

Die gelbgefärbte ammoniakalische Lösung wurde mit überschüssiger Salzsäure gefällt, die filtrirte Lösung in einer ungenügenden Menge Ammoniak aufgelöst, die kleine ungelöste Quantität abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach 2—3 derartigen fraktionirten Auflösungen mit darauf folgender Ausfällung erhielt ich zuletzt eine völlig farblose ammoniakalische Lösung des Produktes; wird diese Lösung fast zum Kochen erhitzt und die genügende Menge warmer Salzsäure zugesetzt, so fällt die Verbindung in feinen weissen Nadeln heraus, die nach Abfiltriren der warmen Lösung, Auspressen und Trocknen völlig rein sind. In diesem Zustande schmelzen sie unter stürmischer Gasentwicklung bei 260—262°. Der Körper ist schwer verbrennlich, daher gab die Analyse, welche zu der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2S$ führte, constant zu kleine Zahlen für den Kohlenstoffgehalt.

	Berechnet	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61.76	61.24	61.06	61.43	—	—	— pCt.
H	4.41	4.31	4.05	4.28	—	—	»
N	10.29	—	—	—	10.29	10.44	— »
S	11.77	—	—	—	—	—	11.61 »

Die Verbindung hat somit die procentische Zusammensetzung des Oxybenzoylthioharnstoffs von Merz und Weith.

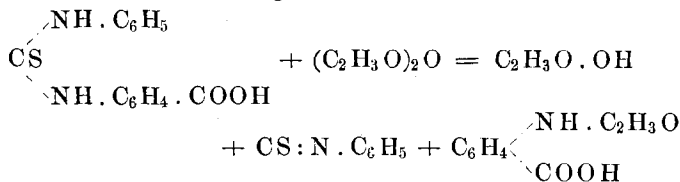
Bei kurzem Kochen des Körpers mit Essigsäureanhydrid erleidet er eine Zersetzung. Es entsteht Phenylsenföl und zwei krystallisirte Körper, die durch warmes Benzol leicht zu trennen sind. Die Hauptmenge der letzteren erwies sich nach Umkrystallisiren aus Alkohol identisch mit Forster's *m*-Acetamidobenzoësäure¹⁾; zwar habe ich den Schmelzpunkt etwas höher, bei 238—240°, gefunden, während Forster 220—230° angiebt, aber die übrigen Eigenschaften des Körpers stimmen mit seinen weiteren Angaben gut überein. Die Analyse gab die Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	60.34	60.74	60.41	— pCt.
H	5.03	5.27	5.36	— »
N	7.82	—	—	8.13 »

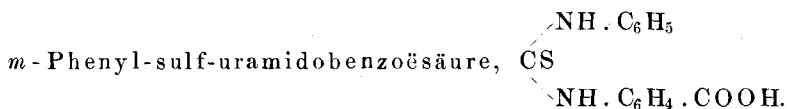
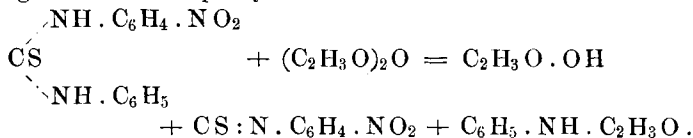
Die zweite Verbindung, die aus Benzol in schönen, silberglänzenden Aggregaten, welche den Schmelzpunkt 159—160° zeigen, krystallisirt, scheint ein intermediäres Produkt der Zersetzung darzustellen. Obwohl die Analyse, welche ich aus Mangel an Substanz auf eine einzige Bestimmung beschränken musste, etwas zu wenig, 8.41 pCt., Stickstoff

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 117, 165.

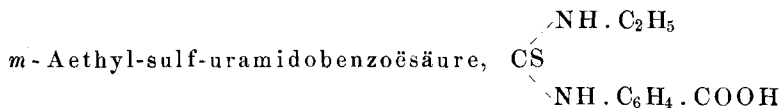
gab, während $C_{14}H_{11}N_2O_2S(C_2H_3O)$ 8.92 pCt. erfordert, so ist es doch wohl anzunehmen, dass das Essigsäureanhydrid in der ersten Linie eine Acetylverbindung gegeben hat, die bei der weiteren Einwirkung in Senföl und Acetamidobenzoësäure gespalten wird. Die Hauptreaktion will ich in folgender Weise ausdrücken:



Eine analoge Umsetzung benutzte Steudemann¹⁾ bei der Herstellung seines *m*-Nitrophenylsenföls:



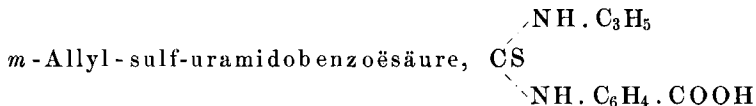
Dieser Körper, der wohl ein Isomeres des Oxybenzoylthioharnstoffs von Merz und Weith darstellt, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroïn. Von kochendem Wasser wird er langsam zersetzt. Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung seiner Alkalisalze sofort Silbersulfid; Eisenchlorid giebt gelbe, Bleiacetat weisse und Kupfersulfat graugrüne Fällungen. Er zeigt sich als eine ziemlich starke Säure, indem er die Kohlensäure aus den Alkalicarbonaten austreibt. Seine Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser.



Der Körper entsteht leicht beim Kochen von Aethylsenföl und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung. Aus Alkohol umkrytallisirt zeigt er kleine, wasserhelle Prismen, die bei 194—195° (uncorr.) unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Sonst gleicht er gänzlich in seinen Eigenschaften der *m*-Phenylsulf-uramidobenzoësäure. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2O_2S$, welche 53.58 pCt. Kohlenstoff, 5.36 pCt. Wasserstoff, 12.50 pCt. Stickstoff und 14.33 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 548 und 2331.

Schwefel erfordert, während 53.33 pCt. Kohlenstoff, 5.40 pCt. Wasserstoff, 12.68 pCt. Stickstoff und 14.35 pCt. Schwefel gefunden wurde.



Diese Verbindung entsteht beim Kochen von Allylsenföl und *m*-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung; sie bildet fettglänzende Krystallblätter, die bei 189° (uncorr.) schmelzen und sich sogleich unter Gasentwicklung zersetzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ S		Gefunden		
		I.	II.	
N	11.87	12.24	—	pCt.
S	13.56	—	13.73	»

Die Salze der Säure sind denen der beiden eben beschriebenen Verbindungen sehr ähnlich, auch ihre übrigen Eigenschaften lassen die Verwandtschaft mit denselben erkennen.

Zusammenstellung.

Die eben beschriebene Untersuchung hat folgende positive Resultate gegeben:

1. Die aromatischen Senföle wirken auf Amidofettsäuren mit der Amingruppe in der α -Stellung ein unter Bildung einer homologen Reihe substituierter Sulphydantoïne, dessen Constitution denen des Hydantoïns entspricht.

2. Diese Sulphydantoïne nehmen beim Kochen mit alkoholischem Kali 1 Molekül Wasser auf, indem sie in substituirte Sulphydantoïnsäuren übergehen. Die freien Säuren sind unbeständige Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur 1 Molekül Wasser wieder abspalten unter Rückbildung der beständigen inneren Anhydride.

3. Die Senföle sowohl der Fettgruppe als die der aromatischen Verbindungen bilden mit *m*-Amidobenzoësäure substituirte Sulf-uramidobenzoësäuren, die beständig sind.

Es scheint mir nicht uninteressant, zu untersuchen, wie die β - und γ -Amidofettsäuren sich gegen Senföle verhalten. Auch zur Herstellung der Stammsubstanz der eben beschriebenen substituirten Sulphydantoïne, des wahren Sulphydantoïns, sind Versuche im Gange. Ich möchte meine geehrten Fachgenossen bitten, dass sie mir das Feld für diese Untersuchungen noch einige Zeit überlassen.

Helsingfors, im Februar.