

### 174. Wilhelm Epstein: Ueber synthetisches Lutidin.

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Mittheilung von Ludwig Haitinger über ein aus Derivaten der Dehydracetsäure erhaltenes Lutidin vom Siedepunkte 147—151° veranlasst mich Folgendes in Kürze vorläufig mitzutheilen.

Gelegentlich einer auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hantzsch unternommenen Untersuchung über die Derivate eines durch Anwendung der Hantzsch'schen Kondensation von Acetessigäther mit Aldehydammoniaken erhaltenen, vom Collidin sich herleitenden Körpers habe auch ich ein Lutidin erhalten, dessen Siedepunkt (145—146°) dem Siedepunkt des oben erwähnten Lutidins nahe liegt. Dasselbe ist verschieden von dem von A. Hantzsch zuerst aus Lutidintricarbonsäure (Ann. Chem. Pharm. 215) und später in grösserer Menge aus Pseudolutidostyryl<sup>1)</sup> erhaltenen Orthoparadimethylpyridin (Siedepunkt 154—155°) und verschieden von dem durch A. Ladenburg und C. F. Roth<sup>2)</sup> im käuflichen Pikolin nachgewiesenen Lutidin vom Siedepunkt 142—143°.

Das Platindoppelsalz des erhaltenen Lutidins schmilzt bei 216°, das Golddoppelsalz bei 119°, das Pikrat bei 161°, das Dichromat bei 92°. Das durch Quecksilberchlorid gefällte Doppelsalz sintert von 152° ab und schmilzt bei 155°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Isocinchomeronsäure.

Leipzig, im März 1885.

Physikalisch chemisches Institut der Universität.

### 175. E. Baumann: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit den Mercaptanen.

(Eingegangen am 22. März; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Vor Kurzem beschrieb ich einige Verbindungen der Brenztraubensäure mit Mercaptanen<sup>3)</sup>, welche entweder einfache Additionsprodukte darstellen, wie die  $\alpha$ -Thiophenyloxypropionsäure

$\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{HO} \end{array} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ , oder unter Wasserabspaltung aus 2 Mol. des Mercaptans und 1 Mol. Brenztraubensäure gebildet werden, wie die

$\alpha$ -Dithiophenylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$ . Analog zusam-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2908.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 47.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 258.

mengesetzte Derivate entstehen durch Vereinigung von Mercaptanen mit einer grossen Zahl von Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten.

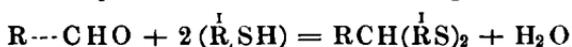
Besonders bemerkenswerth ist in dieser Hinsicht das Verhalten der Aldehyde und vieler Ketone, welche mit den Mercaptanen sehr leicht unter Wasseraustritt sich vereinigen.

### 1. Mercaptale (geschwefelte Acetale).

Beim Vermischen von Aldehyden und Mercaptanen tritt keine oder eine kaum bemerkbare Erwärmung ein. Ob eine Addition der Mercaptane zu den Aldehyden nach Analogie der Verbindung der Brenztraubensäure mit den Mercaptanen stattfindet, ist in den meisten Fällen schwer zu entscheiden, weil diese Verbindungen, wenn sie überhaupt gebildet werden, äusserst leicht in die Componenten zerfallen.

Sehr beständige Verbindungen erhält man dagegen, wenn man die Mischung von 2 Mol. eines Mercaptans und 1 Mol. eines Aldehyds mit trockener Salzsäure behandelt. Die Mischung trübt sich in dem Augenblicke, wo das Salzsäuregas ihre Oberfläche trifft, indem Wasser abgeschieden wird. Die Reaktion verläuft in kurzer Zeit unter Erwärmung, und geht in den meisten Fällen ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende. Die Flüssigkeit theilt sich alsdann in zwei Schichten, von welchen die kleinere das abgespaltene Wasser darstellt.

Die so gebildeten Verbindungen stellen die geschwefelten Acetale dar. Sie entstehen ganz allgemein aus jedem Aldehyd und den verschiedensten Mercaptanen, in dem Sinne der folgenden Gleichung:



Da die Benennung dieser Körper, wenn man von complicirter zusammengesetzten Aldehyden, und von substituirten Mercaptanen ausgeht, mancherlei Schwierigkeiten begegnet, so schlage ich vor dieselben »Mercaptale« zu nennen. Es würden demnach die aus Piperonal oder Zimmtaldehyd und einem Bromphenylmercaptan erzeugten Produkte als die Bromphenylmercaptale des Piperonals resp. Zimmtaldehyds zu bezeichnen sein.

Die Mercaptale sind sehr beständige Verbindungen, welche von Säuren und Alkalien auch beim Kochen schwer oder gar nicht angegriffen werden. Sie sind unlöslich in Wasser. Diejenigen Mercaptale, welche bei gewöhnlicher Temperatur erstarren, können durch Umkrystallisiren aus Aether, Petroleumäther oder Benzol leicht gereinigt werden. Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Mercaptale sind schwerer zu reinigen, weil sie nicht ohne Zersetzung flüchtig sind. Die beim Erhitzen aus den Mercaptalen entstehenden Produkte

sind noch nicht genauer ermittelt; ich hoffe in einer späteren Mittheilung hierüber zu berichten.

Das Aethylmercaptal des Aethylaldehyds  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  stellt eine leicht bewegliche stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche den Geruch des geschwefelten Aldehyds besitzt. Auch das Aethylmercaptal des Bittermandelöls,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  ist flüssig und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Ebenso verhält sich das Phenylmercaptal des Bittermandelöls,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ .

*p*-Bromphenylmercaptan und andere substituirte Mercaptane liefern mit Benzaldehyd, Zimmtaldehyd, Piperonal u. a. Aldehyden der aromatischen Reihe bei gewöhnlicher Temperatur feste Verbindungen, welche aus ihren Lösungen leicht krystallisiren.

Zur Darstellung des *p*-Bromphenylmercaptals des Bittermandelöls leitet man in die Mischung von 1 Theil Bittermandelöl und 3.5 Theilen *p*-Bromphenylmercaptan, welche im Anfange durch gelindes Erwärmen flüssig erhalten wird, 10 Minuten lang trockenes Salzsäuregas. Die Beendigung der Reaction ist leicht zu erkennen; beim Schütteln des Productes mit Natronlauge verwandelt sich die zuerst syrupartige Flüssigkeit in eine Krystallmasse, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt wird. Man erhält so seidenglänzende Nadeln, welche bei  $79-80^\circ$  schmelzen, und die Zusammensetzung,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br})_2)$ , besitzen.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{S}_2$
	I.	II.	
C	48.82	—	48.93 pCt.
H	3.03	—	3.00 »
Br	—	34.45	34.34 »
S	—	13.97	13.73 »

Das Phenylmercaptal des Zimmtaldehyds,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$  bleibt längere Zeit flüssig, erstarrt aber nach einigen Tagen zu einer Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Petroleumaether gereinigt wird. Es bildet farblose glänzende Nadeln, welche bei  $80-81^\circ$  schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{S}_2$
C	75.37	75.45 pCt.
H	5.48	5.38 »

Das *p*-Bromphenylmercaptal des Zimmtaldehyds,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{S}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}::\text{CH}-\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br})_2$  krystallisirt aus Alkohol oder Aether in langen farblosen Nadeln. In der Kälte löst es sich nur wenig in den genannten Lösungsmitteln auf. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung bei  $105-107^\circ$ .

## Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{16}Br_2S_2$
C	51.15	51.22 pCt.
H	3.31	3.25 »

Das Phenylmercaptan des Piperonals erstarrt erst nach mehrtägigem Stehen unter Wasser; die Lösung desselben in Aceton giebt nach einiger Zeit farblose Krystallmassen, welche der geschmolzenen und wieder erstarrten Benzoesäure ähnlich sind. Diese Krystalle schmelzen bei  $48^{\circ}$ . Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Phenylmercaptan mit dem Piperonal und noch anderen Aldehyden von complicirterer Zusammensetzung genau unter denselben Bedingungen und Erscheinungen in Reaktion tritt, wie das Aethylmercaptan mit dem Aethylaldehyd. Besonders energisch und unter lebhafter Erwärmung vereinigt sich das Furfurol mit den Mercaptanen. Dabei entstehen gefärbte Produkte, welche noch nicht weiter untersucht sind.

Etwas abweichend von den übrigen Aldehyden stellt sich das Verhalten des Chlorals zu den Mercaptanen dar. Das Chloral verbindet sich direkt mit den Mercaptanen unter starker Erwärmung zu Additionsprodukten, welche gut krystallisiren und dem Chloralhydrat oder Chloralalkoholat analog zusammengesetzt sind. Diese Eigenschaft des Chlorals ist schon von Martius und Mendelssohn beobachtet worden<sup>1)</sup>, welche das Chloralaethylmercaptan darstellten.

Mischt man Chloral und Phenylmercaptan im Verhältniss gleicher Moleküle, so tritt starke Erwärmung ein, setzt man nach erfolgter Abkühlung der Mischung noch einmal dieselbe Menge des Mercaptans wie zuvor hinzu, so tritt von Neuem eine bemerkbare Reaktion unter Erwärmung ein. Man könnte daraus schliessen, dass das Chloral direkt mit 2 Mol. des Mercaptans, ähnlich wie die anderen Aldehyde bei Gegenwart von trockener Salzsäure, in Verbindung getreten sei. Allein eine Wasserabspaltung tritt in diesem Falle nicht ein, und das Reaktionsprodukt verliert sehr leicht die Hälfte des Mercaptans, so dass man beim Umkrystallisiren nur das Chloral-phenylmercaptan erhält, das grosse durchsichtige Tafeln bildet, welche bei  $52-53^{\circ}$  schmelzen, bei stärkerem Erhitzen in Chloral und Mercaptan zerfallen. Durch kaltes Wasser wird dasselbe nicht zersetzt und löst sich auch unverändert in Alkohol. Wässrige Alkalien zersetzen es schon in der Kälte in Mercaptan, Chloroform und Ameisensäure.

## Analyse:

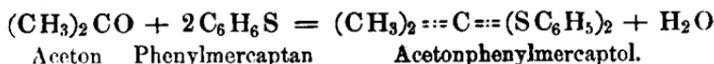
	Gefunden	Ber. für $C_2HCl_3O + C_6H_6S$
C	37.44	37.28 pCt.
H	2.47	2.72 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 445.

Die Verbindung des *p*-Bromphenylmercaptans mit Chloral schmilzt bei 72°, und zerfällt ebenso leicht wie die soeben beschriebene des Phenylmercaptans. Auch beim Einleiten von trockener Salzsäure und gleichzeitigem Erwärmen der Mischung von Chloral und Mercaptan gelingt es nicht Verbindungen von der Zusammensetzung der Mercaptale zu erhalten. Das Chloral unterscheidet sich hierdurch von allen anderen Aldehyden, soweit dieselben bis jetzt auf die Fähigkeit, Mercaptale zu bilden, geprüft wurden.

## 2. Mercaptole.

Die Ketone scheinen mit den Mercaptanen keine Additionsprodukte zu bilden, bei Gegenwart von trockener Salzsäure treten sie mit den letzteren im Allgemeinen ebenso in Reaktion wie die Aldehyde, indem Wasser abgespalten wird. Um die aus den Ketonen hierbei gebildeten Verbindungen von den Mercaptalen zu unterscheiden, dürfte es zweckmässig sein die ersteren als »Mercaptole« zu bezeichnen. Die Bildung dieser Körper erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Die Bildung der Mercaptole erfolgt etwas langsamer, als die der Mercaptale, im übrigen aber unter denselben Bedingungen, soweit das gewöhnliche Aceton und die Ketone der Sumpfgasreihe in Betracht kommen; langsamer und schwieriger treten die Ketone der aromatischen Reihe in diese Reaktion ein. Bei Anwendung des Benzophenons z. B. ist es zweckmässig vor dem Einleiten der Salzsäure in die Mischung desselben mit dem Mercaptan etwas Chlorzink zuzusetzen und zugleich zu erwärmen.

Die Mercaptole sind wie die Mercaptale die Aether 2 werthiger Mercaptane, welche im freien Zustande nicht bestehen; sie sind ebenso beständige Verbindungen wie die Mercaptale, und werden von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Auch die Mercaptole sind bei gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser sind sie unlöslich, werden aber von Aether, Alkohol, Benzol, Eisessig meist leicht gelöst.

Das Aethylmercaptol des Acetons  $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{C}::(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in die Mischung von 1 Theil Aceton und 2 Theilen Aethylmercaptan, indem die Flüssigkeit sich erhitzt und durch die Ausscheidung von Wasser getrübt wird. Nachdem es mit Wasser und Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wurde, stellt es eine nicht unangenehm riechende leicht bewegliche Flüssigkeit dar; diese fängt bei etwa 80°

an zu sieden, das Thermometer steigt dann ziemlich gleichmässig bis auf 192°, wo die letzten Theile übergehen. Destillirt man einzelne Fraktionen von neuem, so erhält man wieder kein Destillat von constantem Siedepunkt; nach wiederholten Destillationen gingen vielmehr auch die letzten Antheile schon bei 170° über. Daraus geht hervor, dass das Mercaptol des Acetons bei der Destillation eine Zersetzung erfährt, die durch spätere Versuche aufgeklärt werden soll.

Das Phenylmercaptol des Acetons ist ein im Wasser unter-sinkendes schweres Oel; um es rein zu erhalten, wendet man einen Ueberschuss von Phenylmercaptan an, welches nach Beendigung der Reaction durch Waschen mit wässrigem Alkali entfernt werden kann.

Zur Darstellung des *p*-Bromphenylmercaptols des Acetons löst man *p*-Bromphenylmercaptan in wenig Aceton und leitet trockene Salzsäure durch die Mischung; nach Beendigung der Reaction wäscht man mit Wasser und Natronlauge und löst den Rückstand in erwärmtem Aether. Nach dem Erkalten der ätherischen Lösung krystallisiren zolllange durchsichtige Prismen der neuen Verbindung. Das *p*-Bromphenylmercaptol des Acetons schmilzt bei 89—90°; es ist in Benzol, Alkohol oder Aether in der Wärme leicht, schwer in der Kälte löslich. Die Analyse ergab für die Formel,  $C_{15}H_{14}Br_2S_2$   $[(CH_3)_2=C=C(C_6H_4BrS)_2]$ , gut stimmende Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{14}Br_2S_2$
	I.	II.	
C	42.78	—	43.06 pCt.
H	3.46	—	3.35 »
Br	—	38.00	38.28 »
S	—	15.39	15.31 »
			100.00 pCt.

Das Acetophenon tritt mit den Mercaptanen viel langsamer in Reaction als das Aceton; und noch schwieriger erfolgt die Verbindung des Benzophenons mit den Mercaptanen. Letztere gelingt aber bei Gegenwart von Chlorzink, und wenn die Mischung während des Einleitens der Salzsäure erwärmt wird.

Das Phenylmercaptol des Benzophenons,  $(C_6H_5)_2C(C_6H_5S)_2$ , welches man auch als Diphenyl-Dithiophenylmethan bezeichnen kann, ist in Alkohol und Aether schwer löslich; aus der heiss gesättigten Lösung in Aether krystallisirt es in kurzen, glänzenden Prismen, welche bei 139° schmelzen, bei stärkerem Erhitzen wird die geschmolzene Masse intensiv grün und geht schliesslich in braun gefärbte Substanzen über, welche zum Theil flüchtig sind.

## Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{20}S_2$
	I.	II.	
C	77.85	—	78.12 pCt.
H	5.20	—	5.21 »
S	—	16.85	16.66 »
			99.99 pCt.

Auch der Acetessigäther verbindet sich mit den Mercaptanen schwieriger als das Aceton; die dabei gebildeten Produkte sind noch nicht weiter untersucht. Andererseits haben vorläufige Versuche ergeben, dass ein Ketonderivat, die Brenztraubensäure, unter Erwärmung nicht nur mit den Mercaptanen, sondern auch mit anderen Körpern, welche die SH-Gruppe enthalten wie die Thiocetsäure, die Thioglycolsäure und die Xanthogensäure in Reaktion tritt. Wenn die weiteren Versuche, wie zu erwarten ist, ergeben werden, dass auch aus den letztgenannten Substanzen mit Aldehyden oder Ketonen Verbindungen entstehen, welche den beschriebenen Körpern analog zusammengesetzt sind, so stellen die vorliegenden Reaktionen der die SH-Gruppe enthaltenden Verbindungen ein ebenso allgemeines Verhalten dieser grossen Klasse von Körpern dar, wie die längst bekannte Umwandlung dieser Substanzen in die Disulfide.

Beide Reaktionen zeigen einige Aehnlichkeit, insofern es sich in beiden Fällen um die Oxydation des Wasserstoffs der SH-Gruppe handelt. Der Vorgang, durch welchen die Mercaptale und Mercaptole gebildet werden, ist einfach und leicht verständlich, wenn man in Betracht zieht, wie leicht der Wasserstoff der SH-Gruppe oxydirbar ist, und dass der Schwefel bei den in Frage stehenden Verbindungen fester an die Kohlenstoffatome gebunden erscheint als der Sauerstoff.

Die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen zeigen, dass die Mercaptane der Sumpfgasreihe gegen die Aldehyde und Acetone sich genau ebenso verhalten wie die Thiophenole, andererseits lehren sie bestimmte Unterschiede zwischen den Mercaptanen und den Alkoholen, und ebenso zwischen den Thiophenolen und den Phenolen kennen: Die Mercaptane sind reaktionsfähiger als die Alkohole, denn letztere liefern zwar mit den Aldehyden beim Erhitzen die sogenannten Acetale, welche den Mercaptalen entsprechen, sie geben aber keine ähnliche Verbindungen mit den Ketonen. Bei dem Versuche aus Alkoholen und Ketonen die den Mercaptolen analogen Körper zu gewinnen, tritt immer eine innere Condensation in dem Ketonmolekul ein.

Auch die Thiophenole unterscheiden sich von den Phenolen in den oben geschilderten Reaktionen wesentlich. Wenn die letzteren

mit Aldehyden oder Ketonen in Reaktion treten, so bleiben die Phenol-Hydroxylgruppen erhalten, indem, wie Baeyer zuerst gezeigt hat, Wasserstoffatome des Benzolrings bei der Wasserbildung austreten, und durch das Aldehyd- oder Ketonradikal substituirt werden. Die Thiophenole treten im Allgemeinen leichter in die Reaktion mit den Aldehyden ein als die Phenole, und dabei wird immer nur der Wasserstoff der SH-Gruppe bei der Wasserbildung von Seiten des Thiophenols betheiltigt.

Den Mercaptalen und Mercaptolen nahe verwandte Substanzen, die auch manche Aehnlichkeit mit diesen zeigen, sind die von Gabriel dargestellten Orthothioameisenäther<sup>1)</sup>.

### 3. Ketonsäuren und Mercaptane.

Die Brenztraubensäure verbindet sich energischer als die Aldehyde und Ketone unter Erwärmung mit den Mercaptanen. Dabei entstehen immer zunächst einfache Additionsprodukte, welche beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkalien leicht wieder zerfallen<sup>2)</sup>. Aehnliche Verbindungen liefern das Isatin und die der Brenztraubensäure nahe verwandte Benzoylameisensäure, doch ist hierbei keine Erwärmung bemerkbar.

Das Isatinphenylmercaptan ( $C_8H_5NO_2 + C_6H_6S$ ) erhält man in farblosen oder schwach gelblich gefärbten seidenglänzenden Nadeln, wenn man in die heisse Lösung von Isatin in Alkohol Phenylmercaptan einträgt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol löst es sich beim Erwärmen. Dabei zerfällt es aber stets zum Theil und die Lösungen sind gelbroth gefärbt. Aus heissem Alkohol kann man indessen das Isatinphenylmercaptan ohne erheblichen Verlust umkrystallisiren; aus der heissen Lösung in Benzol krystallisirt dagegen reines Isatin. In trockener Luft hält es sich lange unverändert; im reinen Zustande ist es geruchlos, der Geruch nach Mercaptan ist aber schon bei gelindem Erwärmen wahrnehmbar, bei stärkerem Erhitzen zerfällt es plötzlich.

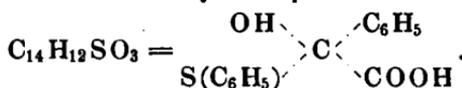
Analyse:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NSO_2$ .
	I.	II.	
C	65.10	—	65.39 pCt.
H	4.64	—	4.29 »
N	—	5.61	5.50 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 185.

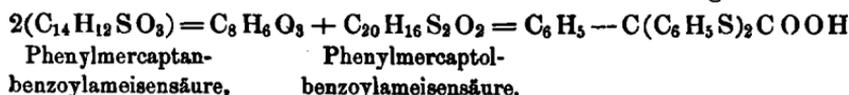
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 258.

Phenylmercaptan-Benzoylameisensäure,  $C_8H_6O_3 + C_6H_6S$ . Mischt man gleiche Moleküle von Phenylmercaptan und Benzoylameisensäure, welche letztere nach der Vorschrift von Claissen<sup>1)</sup> leicht gewonnen werden kann, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, welche durch wiederholtes Waschen mit kaltem Benzol gereinigt wird. Das über Schwefelsäure getrocknete Krystallpulver ist geruchlos, an feuchter Luft riecht es bald nach Mercaptan. Es schmilzt bei  $68.5^{\circ}$  und besitzt die Zusammensetzung eines Additionsproduktes der Benzoylameisensäure und des Phenylmercaptans



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{12}SO_3$
C	64.29	—	64.60 pCt.
H	4.70	—	4.61 „
S	—	12.25	12.31 „

Die Phenylmercaptanbenzoylameisensäure löst sich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung, welche aber beim Erwärmen sofort eintritt. Der Beginn derselben kann mit Hilfe von Fehling'scher Kupferlösung verfolgt werden, welche die Abspaltung des Mercaptans durch die gelbe flockige Fällung der Kupferverbindung des letzteren anzeigt. Trockene Salzsäure bewirkt bei gelinder Wärme dieselbe Zersetzung wie bei der Phenylmercaptanbrenztraubensäure. Das Additionsprodukt geht dabei unter Abspaltung von Benzoylameisensäure in die Phenylmercaptol-Benzoylameisensäure über, welche in Benzol schwer löslich ist und aus dieser Lösung in klaren durchsichtigen Prismen krystallisiert. Dieselben enthalten Krystallbenzol, welches beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  entweicht. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



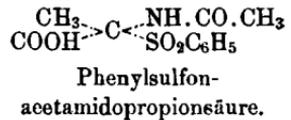
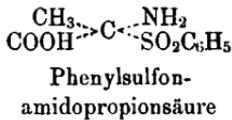
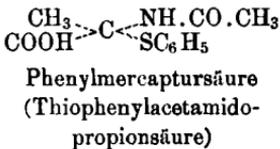
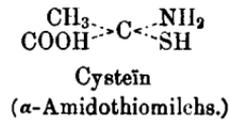
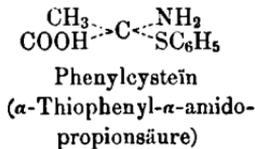
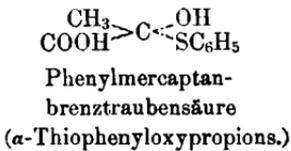
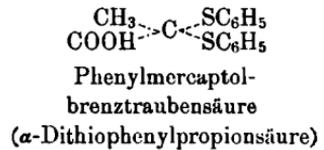
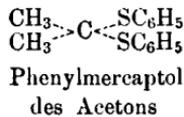
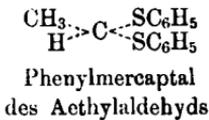
Die Phenylmercaptolbenzoylameisensäure ist ebenso beständig wie die aus der Brenztraubensäure erhaltene analog zusammengesetzte Verbindung. Sie schmilzt bei  $142^{\circ}$ .

Einzelne der bisher beschriebenen Verbindungen sind leicht oxydirbar, über die dabei gebildeten Disulfone, welche von den kürzlich von Otto<sup>2)</sup> beschriebenen Disulfonen verschieden sein werden, hoffe ich später berichten zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 430.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 154 und Journ. pr. Chem. XXX, 171 u. 321.

Die vorliegenden Versuche lassen, obschon ihr Abschluss noch in einiger Ferne steht, schon jetzt die einfachen Beziehungen erkennen, in welchen die als Stoffwechselprodukte gewonnenen Mercaptursäuren zu einer grossen Zahl künstlich darstellbarer Verbindungen stehen. Durch dieselben sind verschiedene Wege angezeigt, welche auch zur Synthese der Mercaptursäuren und des Cystins oder Cysteins führen können. Auf letztere will ich erst dann näher eingehen, wenn das durch sie erstrebte Ziel erreicht sein wird. Zur bequemeren Uebersicht sind in der folgenden Tabelle die Körper neben einander gestellt, welche jene Beziehungen erläutern, und zugleich als die hauptsächlichsten Repräsentanten der bisher ermittelten Thatsachen gelten können:



Die beiden letzten Körper in dieser Zusammenstellung entstehen durch Oxydation der Phenylmercaptursäure mit Permanganat. Ihre genauere Beschreibung findet sich in einer demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinenden Abhandlung.

Freiburg i./B., den 19. März 1885.