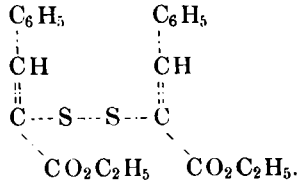


Die Substanz ist jedoch jodfrei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

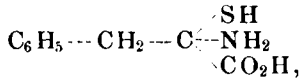
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{22}H_{22}S_2O_4$
C	63.71	63.00	63.76 pCt.
H	5.35	4.92	5.31 »
S	15.72	—	15.45 »

Diese Zahlen kommen der empirischen Formel $C_{22}H_{22}S_2O_4$ sehr nahe und die dem entsprechende rationelle Formel ist wahrscheinlich



Mit anderen Worten: Jodtinctur wirkt hier oxydirend in derselben Weise wie es oben bei der Thioglykolsäure beschrieben wurde.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, welche eine Addition von Bromwasserstoff an die Sulfhydrylzimmtsäure bezwecken. Gelingt uns dieses, so wird die nächste Aufgabe sein, das Halogen durch Amid zu ersetzen, um so zu einem substituirten Cystein,



zu gelangen. Sulfhydrylzimmtsäure mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig in zugeschmolzenem Rohre erhitzt, giebt ein neues krystallinisches Product, mit dessen Analysen wir gegenwärtig beschäftigt sind.

Nencki's Laboratorium in Bern.

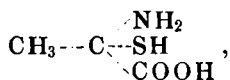
25. Joseph Berlinerblau: Ueber ein Homologes der Rhodaninsäure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von Professor Nencki vor mehreren Jahren entdeckte, so interessante Reaction¹⁾ von Rhodanammonium auf Monochloressigsäure habe ich aus zwei Gründen mit einer homologen Verbindung, nämlich mit der Methylchloressigsäure oder α -Chlorpropionsäure gegenwärtig unternommen. Zunächst schien es mir wichtig zu wissen, ob diese Reaction von allgemeiner Geltung für Monochlorfettsäuren oder ob sie

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 130, 16, 1877.

nur charakteristisch für die Monochloressigsäure ist. Im ersteren Fall würde man bei Anwendung der α -Chlorpropionsäure zu der Methylrhodaninsäure, d. h. zu dem Sulfcyanäther der Thiomilchsäure gelangen. Im Besitz dieser Verbindung könnte man alsdann auf irgend eine Weise versuchen, eine Amidgruppe einzuführen, um im Sinne der Baumann'schen Structurformel synthetisch das Cystein,



darzustellen.

Die Ausführung dieses Planes mir vorbehaltend, will ich heute nur eine vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Rhodan ammonium auf α -Chlorpropionsäure machen.

Das Ausgangsproduct habe ich nach der Vorschrift von Brühl¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf gewöhnliche Milchsäure erhalten. Das Rohproduct wurde rectificirt und der zwischen 180—190° C. siedende Theil zur Reaction verwendet.

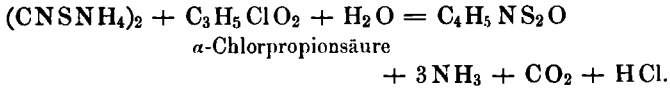
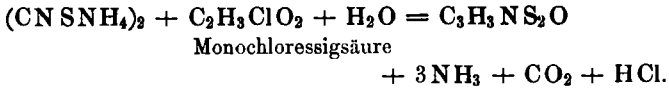
Da ich bis jetzt mit einer nur geringen Menge operirte, so bin ich noch nicht im Stande das quantitativ günstigste Verhältniss der Agentien anzugeben. Indess steht es sicher, dass beim Zusammenbringen einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodan ammonium mit α -Chlorpropionsäure und gelindem Erwärmen alsbald eine lebhafte Reaction eintritt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser versetzt, wobei der neue Körper ungelöst zurückbleibt. Man kann ihn am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten. Aus den Laugen scheidet sich nach mehrtägigem Stehen noch ein weiterer Theil desselben Productes in langen Nadeln aus. Der Körper ist geruchlos und besitzt eine schwach gelbliche Farbe. Schmp. 123° C. (uncorr.)

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

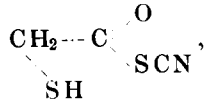
	Gefunden			Berechnet für C ₄ H ₅ NS ₂ O
	I.	II.	III.	
C	33.08	—	—	32.65 pCt.
H	4.00	—	—	3.40 »
N	—	9.55	—	9.52 »
S	—	—	44.01	43.54 »

Hiernit ist es festgestellt, dass die Reaction analog wie bei der Monochloressigsäure verläuft. Unter Benutzung der seiner Zeit von Professor Nencki aufgestellten Reactionsgleichung, könnte man auch hier den Vorgang auf folgende Weise formuliren:

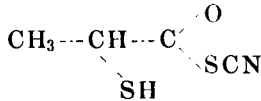
¹⁾ Diese Berichte IX, 35.



Die Strukturformel der Rhodaninsäure ist laut den von Professor Nencki und seinen Schülern erbrachten Beweisen



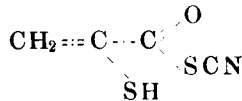
und ich kann wohl aus Analogie annehmen, dass die rationelle Formel der neuen Verbindung:



den Sulfcyanäther der Thiomilchsäure repräsentirt.

Ich werde nun zunächst Verseifungsversuche anstellen, um die Identität der hieraus resultirenden Schwefelmilchsäure mit derjenigen von Schacht¹⁾ aus α -Chlorpropionsäure und von Böttinger²⁾ aus Brenztraubensäure erhaltenen, zu prüfen.

Die Synthese des Cysteins habe ich noch auf einem anderen Wege angebahnt, wovon ich auch nur vorläufige Mittheilung machen kann. Ich mache Gebrauch von der von Herrn Bourquin im hiesigen Laboratorium festgestellten Eigenschaft der Rhodaninsäure, mit Aldehyden Condensationsproducte zu liefern und erwarte, dass ich aus Methylal und Rhodaninsäure zu der Verbindung



gelangen werde. Dieses würde vielleicht nun durch Behandeln zunächst mit Bromwasserstoff und darnach mit Ammoniak das Cystein geben. Die Reaction zwischen Methylal und Rhodaninsäure erfolgt in der That vermittelt concentrirter Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt nach beendeter Einwirkung ein öliger Körper nieder, der sich nach einiger Zeit in Krystalle (von auffallend süßem Geschmack) umwandelt.

Mit Untersuchung dieser Verbindung bin ich ebenfalls gegenwärtig beschäftigt.

Bern, den 20. Januar 1886. Prof. Nencki's Laboratorium.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 129, 1.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 103.