

hefe, 20 g Rohrzucker, 50 cem Wasser, 1 cem Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef.: 0.13 g Milchsäure.

Versuche zur Isolirung weiterer Gährproducte bei der Presssaftgährung.

Die Untersuchungen, welche zu einem Resultate nicht geführt haben, seien ganz kurz erwähnt. Die aus den Versuchen VII—XVI gesammelten Mutterlaugen des Zinklactats wurden von Metall durch Schwefelwasserstoff befreit und, nachdem sich herausgestellt hatte, dass aus der alkalisch gemachten Lösung nur ganz unbedeutliche Mengen mit Aether extrahirt werden konnten, wieder angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Der Rückstand der getrockneten Aetherlösung wurde von neuem in das Zinksalz übergeführt; ausser 2 g Zinklactat gelang es aber nicht, krystallisirende Zinksalze aufzufinden. Weder die wieder in Freiheit gesetzten Säuren, noch deren Calciumsalze, noch die öligen Niederschläge mit Phenylhydrazin und *p*-Nitrophenylhydrazin waren zum Krystallisiren zu bringen.

Optisches Verhalten der gebildeten Milchsäure.

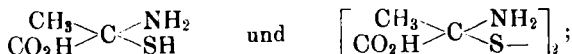
Die im Presssaft ohne Zuckerzusatz, also wohl durch Vergährung von Glykogen, entstehende Milchsäure, ebenso wie die auf Rohrzuckerzusatz gebildete Milchsäure war stets völlig inactiv. Geprüft wurde immer eine gesättigte, bezw. übersättigte Zinksalzlösung. Das gleiche Resultat ergab die nach Zusatz von Glucose gebildete Säure, obwohl hier eine erste und eine zweite Krystallisation auf das Drehungsvermögen geprüft wurden. Es entstand also nur inactive Säure, was durch die Löslichkeitsverhältnisse sämtlicher isolirten Zinksalze bestätigt wird.

100. S. Gabriel: Ueber Isocystein und Isocystin.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 25. Januar 1905, vorgetragen in der Sitzung vom Verf.)

Zu der Zeit, als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, galten für Cystein und Cystin noch die von E. Baumann aufgestellten Formeln



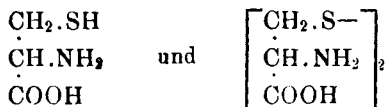
man nahm also an, dass Derivate einer Propionsäure vorlägen, in denen die Amidogruppe und das Schwefelatom an demselben (α) Kohlenstoffatom hafteten.

Später hat C. Neuberg¹⁾ wahrscheinlich gemacht und E. Friedmann²⁾ nachgewiesen, dass Schwefel und Stickstoff an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, und schliesslich sind von E. Friedmann auf

¹⁾ Diese Berichte 35, 3161 [1902].

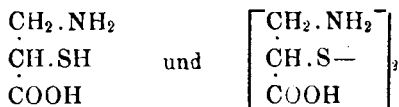
²⁾ Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 2, 433, 3, 1 (Centralblatt 1902, II 840, 1360).

analytischem, wie von E. Erlenmeyer jun.¹⁾ auf synthetischem Wege die Formeln



für Cystein und Cystin sichergestellt worden.

Da es früher nicht ausgeschlossen schien, dass diesen Körpern die Constitution

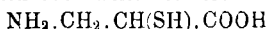


zukäme²⁾, dass sie also Abkömmlinge der β -Amidopropionsäure, d. h.

¹⁾ Ann. d. Chem. 337, 236 [1904]. Diese Berichte 36, 2720 [1903].

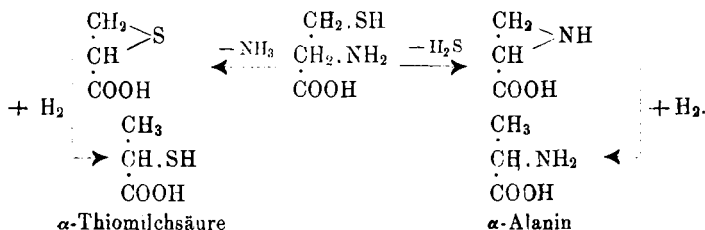
²⁾ Nach A. Loewy und C. Neuberg (Zeitschr. für physiol. Chem. 43, 338 [1904]) hat man zu unterscheiden: I. Steincystin (aus Blasensteinen) und II. Proteincystin (aus Horn, Haaren etc. sowie aus Harn). Ein physiologischer Unterschied zwischen beiden Formen besteht darin, dass per os eingeführtes Proteincystin (II) vom normalen Organismus verbrannt, dagegen vom Cystinuriker unverändert wieder abgeschieden wird, während eingegebenes Steincystin (I) vom Cystinuriker verbrannt wird. Verf. halten beide Formen für stellungsisomer: Für II wird die Friedmann'sche Formel $[-\text{S}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{COOH}]_2$ beibehalten, für I die Constitution $[\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{S}-]_2$ aufgestellt; die Begründung der Letzteren steht noch aus.

Ebenfalls die letzte Formel, der das Cystein $\text{NH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SH}).\text{CO}_2\text{H}$ entspricht, wird von K. A. H. Mörner (Zeitschr. für physiol. Chem. 42, 349; Centralblatt 1904, II, 979) herangezogen; er findet nämlich, dass das Proteincystin nach der Reduction zum Cystein bei der Hydrolyse und fortgesetzter Reduction mit Zinn und Salzsäure, Behandlung mit Schwefelwasserstoff etc. als Zersetzungsproducte ausser Ammoniak, Schwefelwasserstoff und α -Alanin auch α -Thiomilchsäure giebt, und hält es daher für nicht unwahrscheinlich, dass im Proteincystein auch das zweite Isomere



vorhanden sei.

Dem gegenüber sei hervorgehoben, dass die Bildung aller genannten Producte sich auch verstehen lässt, wenn das Cystein lediglich nach der Friedmann'schen Formel $\text{HS}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$ zusammengesetzt ist;

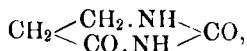


des β -Alanins, wären, habe ich versucht, Verbindungen dieser Constitution zu synthetisiren.

Als Ausgangsmaterial sollte β -Amidopropionsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, verwendet werden, und zwar in der Weise, dass man in α -Stellung zunächst ein Bromatom einführte und es dann durch Sulfhydryl ersetzte.

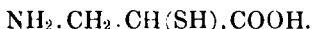
Während der Bromirung sollte die Amidogruppe durch einen Säurerest geschützt werden; als solcher wurde die Phtalylgruppe gewählt: Das Phtalyl- β -alanin, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, kann nun zwar leicht durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit β -Alanin oder noch bequemer direct auf dem weiter unten beschriebenen Wege aus γ -Brompropylphtalimid erhalten werden; leider liess es sich aber, wenigstens unter den von mir innegehaltenen Bedingungen, nicht bromiren.

Ich suchte daher nach einem anderen Saurederivat des β -Alanins, aus welchem, wie aus dem Phtalylderivat, durch hydrolytische Spaltung die Amidosäure regenerirt werden kann: Ein derartiges Derivat ist ihr cyclisches Ureid, das Dihydrouracil (β -Lactylharnstoff),



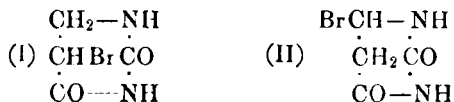
welches nach dem Verfahren von E. Fischer und G. Röder leicht bromirt werden kann.

In diesem Bromdihydrouracil liess sich das Halogen auf dem weiter unten gegebenen Wege durch $\cdot\text{SCN}$ ersetzen, und die Rhodanverbindung ergab bei der Spaltung die gesuchte Sulfhydryl- β -amidopropionsaure (Isocystein, Thioisoserin)



Aus ihr konnte durch vorsichtige Oxydation das zugehörige Disulfid $[\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{S}-]_2$, d. i. Isocystin, bereitet werden.

Die für Isocystein und Isocystin gewählten Formeln treffen nur zu, wenn das angewandte Bromdihydrouracil die Constitution (I), nicht die a priori gleichfalls mögliche Formel (II) besitzt.



Träfe letztere zu, so müssten die beiden Schwefelkörper das Schwefelatom am β -Kohlenstoff enthalten.

Durch die weiter unten beschriebene Untersuchung des aus dem Bromkorper erhältlichen Anilidodihydrouracils wird aber dargethan, dass Formel I zu wählen ist.

I. Darstellung des Phtalyl- β -alanins resp. des β -Alanins.

Da die Isolirung des β -Alanins wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser mit Schwierigkeiten verknüpft ist, versuchte ich, die schwerlösliche Phtalylverbindung direct zu gewinnen, und verfuhr dabei wie folgt.

γ -Brompropyl-phtalimid und alkoholisches Kali.

50 g γ -Brompropylphtalimid werden in 250 ccm heissem absolutem Alkohol gelöst, mit der äquimolekularen Menge alkoholischen Kalihydrats (z. B. 90 ccm 2,2-fach norm.) versetzt und 15 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, wobei reichlich Bromkalium ausfällt und die alkalische Reaction verschwindet. Nun giesst man die Lösung vom Bromkalium in einem Destillirkolben ab, aus dem man zunächst den Alkohol fast völlig im Wasserbade abdestillirt, dann senkt man den Kolben in ein Oelbad und erhitzt ihn allmählich unter Durchleiten von Kohlensäure auf etwa 160°, bis nichts mehr übergeht und ein homogener dicker Syrup entstanden ist. Letzterer wird jetzt aus demselben Kolben der Destillation im Vacuum über freier Flamme unterworfen: es geht ein schwach gelblich gefärbtes, zähes Oel über, welches allmählich zu einer radialfasrigen harten Krystallmasse erstarrt und aus γ -Oxypropylphtalimid, $C_9H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.OH^1)$, besteht. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt, wie nachgetragen werden möge, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 75°. Diese Ausbeute beträgt 27 g, d. h. 71 pCt. der Theorie.

Dass die Bildung der Oxyverbindung wenigstens theilweise nicht auf einen directen Ersatz des Broms durch Hydroxyl zurückzuführen ist, sondern dass Zwischenproducte auftreten, soll in einer späteren Arbeit gezeigt werden.

Oxydation des γ -Oxypropyl-phtalimids.

Eine heisse Lösung von 27 g Oxykörper in 800 ccm Wasser wird mit 300 ccm 15-procentiger Schwefelsäure und 33 g fein gepulvertem Kaliumdibromat versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde die Lösung rein grün geworden ist. Dann kühlt man sie schnell ab und lässt sie über Nacht stehen, wobei sich Krystalle abscheiden, die aus gezahnten Nadeln bestehen. Sie lösen sich leicht in heissem Wasser, schmelzen nach dem Umkrystallisiren bei 150—151° und sind den Analysen zufolge

Phtalyl- β -alanin, $C_9H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CO_2H$.

0.1335 g Subst.: 0.2949 g CO_2 , 0.0544 g H_2O .

$C_{11}H_9NO_4$. Ber. C 60.29, H 4.11.

Gef. » 60.24, » 4.53.

Die Ausbeute betrug 19.5 g, d. i. 68 pCt. der Theorie. Eine Substanz mit denselben Eigenschaften kann durch Zusammenschmelzen von β -Alanin und Phtalsäureanhydrid bei 176° erhalten werden.

¹⁾ S. Gabriel und W. Lauer, diese Berichte 23, 88 [1890].

Der Phtalyl- β -alaninester, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, in üblicher Weise durch Sättigen einer alkoholischen Lösung des Phtalyl- β -alanins mit Chlorwasserstoff, Fälln mit Wasser u. s. w. bereitet, bildet flache, derbe Nadeln vom Schmp. 73.5°.

Zum Vergleich wurde das

Phtalyl- α -alanin, $C_8H_4O_2:N.CH(CH_3).CO_2H$,

durch Zusammenschmelzen von 18 g Phtalsäureanhydrid mit 10 g α -Alanin bei 150° bis zum Aufhören der Wasserabgabe bereitet und aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 160—162° erhalten:

0.1820 g Sbst.: 10 ccm N (16°, 762 mm).

$C_{11}H_9NO_4$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.45.

Der Aethylester dieser Säure schmilzt bei 61—63°¹⁾.

R. Andreasch²⁾ hat inzwischen das Phtalyl α -alanin auf gleichem Wege dargestellt und den Schmelzpunkt zu 164° gefunden. Den Schmelzpunkt des Aethylesters giebt er zu 64° an. Es ist diesem Autor nicht gelungen, diesen Ester zu bromiren. Den gleichen Misserfolg hatte ich zu verzeichnen bei meinen um mehrere Jahre zurückliegenden Versuchen.

Auch meine Versuche, die Phtalyl-alanine (α und β) selber durch Erhitzen mit Brom in Eisessig bei 100° im Einschlußrohr zu bromiren, blieben erfolglos: selbst nach 7-stündiger Digestion war das freie Brom noch nicht verschwunden, und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle waren unveränderte Substanz, die nur Spuren von Brom aufwies.

Es wurde daher die

Spaltung des Phtalyl- β -alanins

in β -Alanin vorgenommen, um aus diesem das Ureid zu gewinnen.

Die Spaltung lässt sich sehr leicht bewerkstelligen, indem man die Phtalylverbindung (10 g) mit 50 ccm 20-procentiger Salzsäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler kocht: nach etwa 1-stündigem Kochen beginnt bereits die Phtalsäure sich abzuschneiden. Nach völligem Erkalten filtrirt man davon ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade völlig ein, nimmt den Syrup mit wenig eiskaltem Wasser auf, filtrirt nochmal von der Phtalsäure ab und dunstet das Filtrat wieder auf dem Wasserbade völlig ein; der hinterbliebene Syrup erstarrt beim Reiben zu einer etwas hygroskopischen Krystallmasse von rohem, salzsaurem β -Alanin in theoretischer Ausbeute, aus dem das reine Salz vom Schmp. 122° durch Anreiben mit Alkohol gewonnen werden kann. Doch genügt für die Bereitung des Ureids (Dihydrouracils) das Rohproduct.

¹⁾ S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte 33, 988 [1900].

²⁾ Monatsh. f. Chem. 25, 776 [1904].

III. Darstellung von Dihydro-uracil.

a) Aus β -Alanin-chlorhydrat.

Wie bereits F. Lengfeld und J. Stieglitz¹⁾ angeben, erhält man durch Zusammenbringen der Lösungen von β -Alaninsulfat und Kaliumcyanat kein Ureid, sondern das Kaliumsalz wird lediglich unter Abspaltung von Cyansäure zersetzt. Zur Darstellung des Ureids bedarf man vielmehr des freien β -Alanins. Um nun aus dem nach obiger Vorschrift gewonnenen Chlorhydrat nicht erst die freie Säure isolieren zu müssen, was angesichts ihrer grossen Löslichkeit mit Verlusten verknüpft ist, verfuhr ich wie folgt:

9.6 g salzsaures β -Alanin (rohes; s. oben) wurden in 75 ccm *n.*-Kali (d. i. die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge) gelöst, mit 6 g Kaliumcyanat versetzt, über Nacht stehen gelassen, auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet, dann mit 40 ccm 20-procentiger Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade wieder eingetrocknet und die Salzmasse nach dem Erkalten mit ca. 65 ccm kaltem Wasser verrührt; dabei blieben 5.3 g Dihydrouracil ungelöst zurück; aus der davon erhaltenen Mutterlauge konnte durch erneutes Eindampfen und Auslaugen mit kaltem Wasser noch 1 g Dihydrouracil, im ganzen also 6.3 g gewonnen werden, was einer Ausbeute von 72 pCt. der Theorie entspricht.

Als man reines, freies β -Alanin (7 g) mit Kaliumcyanat (7 g) in wässriger Lösung (50 ccm) über Nacht stehen liess und die Lösung ebenso wie zuvor beschrieben behandelte, wurden 7.4 g Dihydrouracil, d. h. 83 pCt. der Theorie, also nur wenig mehr als aus dem rohen β -Alaninchlorhydrat, erhalten.

b) Aus Succinamid nach Weidel und Roithner²⁾.

Nach den genannten Autoren soll man Dihydrouracil (β -Lactylharbstoff) in einer Ausbeute bis zu 60 pCt. erhalten, wenn man 34.4 g Brom in 1.5 L Wasser + 35 g Kali löst, die Lösung in ein Gemisch von 25 g Succinamid und 50 ccm Eiswasser einträgt, nach 2–3 Tagen auf 60° erwärmt, mit Salzsäure neutralisirt, eindampft und den Rückstand mit siedendem Alkohol auszieht. Ich erhielt bei wiederholten Versuchen nur einen mit etwas Alkalihalogenid durchsetzten Syrup, der nicht krystallisiren wollte und sich leicht völlig in kaltem Wasser löste.

Es zeigte sich nun, dass er ein krystallisirtes Product liefert, wenn man im zwei Mal mit je 20 ccm 24-procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade eintrocknet; verrührt man die Masse dann mit 30 ccm kaltem Wasser, so gehen die Kaliumsalze in Lösung und bleiben etwa 3.5 g Dihydrouracil zurück, d. h. nur 14 pCt. des angewandten Succinamids.

c) Aus β -Jod-propionsäure

wurde Dihydrouracil bereitet über die β -Amidopropionsäure, die man jedoch, um Material zu sparen, nicht erst isolirte.

¹⁾ Amer. chem. Journ. 15, 516 [1893].

²⁾ Monatsh. f. Chem. 17, 174 [1896].

Zu dem Ende trug man 50 g β -Jodpropionsäure portionsweise unter Turbiniren in 600 ccm 25-procentiges Ammoniak bei 0° ein, liess die Lösung über Nacht stehen, dampfte sie dann auf dem Wasserbade zu einem Syrup ein und kochte mit 250 ccm *n.*-Kali (d. i. die dem vorhandenen Jod äquivalente Menge) bis zum Verschwinden des Ammoniaks. Nach dem Erkalten wurden 21 g Kaliumcyanat zugefügt, die Lösung am nächsten Tage auf dem Wasserbade eingedunstet, dann mit 120 ccm 25-procentiger Salzsäure vermischt und auf dem Wasserbade völlig eingedampft, mit etwa 150 ccm Wasser verrührt und von neuem völlig verdunstet. Nunmehr blieben beim Verrühren mit Wasser 10 g Dihydrouracil zurück, was einer Ausbeute von 35 pCt. der Theorie, bezogen auf Jodpropionsäure, entspricht.

Nach den obigen Ausführungen vollziehen sich die Uebergänge von γ -Brompropylphtalimid : Oxypropylphtalimid : Phtalyl- β -alanin : β -Alaninchlorhydrat (roh) : Dihydrouracil in Ausbeuten von 71, 68, 100, 72 pCt., die Umwandlung von Brompropylphtalimid in Dihydrouracil erfolgt also in einer Ausbeute von 35 pCt. der Theorie, mithin zu demselben Betrag wie die Ueberführung von β -Jodpropionsäure in Dihydrouracil. Letzterer Weg verdient aber, weil weniger umständlich, den Vorzug.

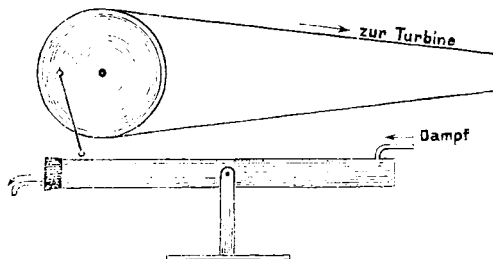
IV. Brom-dihydrouracil.

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche von E. Fischer und G. Röder¹⁾ kurz beschrieben, aber nicht analysirt worden ist, verfahren wir nach Angabe dieser Forscher, indem wir 10 g staubfeines Dihydrouracil in 40 ccm Eisessig mit 14 g Brom im Rohr auf 100° bis zum Verschwinden der Bromfärbung erhitzen.

Es empfiehlt sich, diese Digestion im Schüttelbade²⁾ vorzunehmen, weil dadurch die Reaction abgekürzt — es genügt etwa 1 Stunde —

¹⁾ Diese Berichte 34, 3759 [1901].

²⁾ Ein sehr bequemes Schüttelbad zum Erhitzen im strömenden Dampf ist aus der nachstehenden Zeichnung ersichtlich, die ich Hrn. Dr. Oskar Isay verdanke. Das schaukelnde Eisenrohr ist ein gewöhnlicher Eisenmantel,



wie er auch sonst zur Aufnahme der Digestionsröhren dient, und an dem für vorliegenden Zweck ein Tubus für den einströmenden Dampf und in der Mitte eine Schelle mit 2 Drehzapfen angebracht sind; in das offene Ende wird ein mit Ableitungsrohr versehenes Propfen gesteckt.

und die Ausbeute erhöht wird. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit 40 ccm Wasser verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle betragen etwa 12 g.

Nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol — 1 Theil Substanz braucht etwa 60 Theile zur Lösung — bildet das Bromproduct rechtwinklige, flache Nadeln resp. Platten. Ihre Analyse ergab:

0.1529 g Sbst.: 0.1483 g AgBr.

$C_4H_5BrN_2O_2$. Ber. Br 41.45. Gef. Br 41.29.

Der Schmelzpunkt der Substanz variirt mit der Geschwindigkeit des Erhitzens: Schnell erhitzt, schmilzt sie gegen 195° zu einer farblosen Flüssigkeit, die aber bald darauf unter lebhaftem Schäumen zu einer schwach gelblichen, porösen Masse erstarrt. Letztere besteht aus Uracil (Schmp. 327° nach dem Umkrystallisiren), welches durch Austritt von Bromwasserstoff aus dem Bromdihydrouracil hervorgegangen ist. Dieser Zerfall ist nahezu quantitativ:

0.2581 g Bromkörper verloren beim Erhitzen im Acetylbenzoatdampfbad (213°) 0.1134 g = 43.93 pCt.; auf 1 HBr berechnen sich 41.97 pCt. Das beobachtete Plus ist wohl auf eine geringe Sublimation des Uracils zurückzuführen.

V. Rhodan-dihydrouracil.

10 g Bromdihydrouracil werden in 600 ccm siedendem absolutem Alkohol gelöst, mit 6 g Rhodankalium versetzt und $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der vom ausgeschiedenen Bromkalium abgegossenen Lösung krystallisiren Nadeln (5—7 g) aus, die bei $202-203^\circ$ unter starkem Blasenwerfen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen und in Alkali löslich sind. Aus siedendem Alkohol schiessen sie in beiderseits zugespitzten Nadelchen an und lassen sich auch aus heissem Wasser umkrystallisiren:

0.1302 g Sbst.: 0.1834 g $BaSO_4$. — 0.1536 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0439 g H_2O .

$C_5H_5N_2SO_2$. Ber. C 35.10, H 2.92, S 18.71.

Gef. » 35.50, » 3.18, » 19.35.

Spaltung des Rhodan-dihydrouracils.

Der Rhodankörper löst sich in rauchender Salzsäure beim gelinden Erwärmen auf, wird jedoch durch Erhitzen dieser Lösung im Rohr auf 100° oder durch Kochen derselben nicht merklich angegriffen. Wohl aber gelang eine hydrolytische Spaltung bei erhöhter Temperatur, und zwar vortheilhaft unter folgenden Bedingungen.

4 g Rhodankörper werden in 40 ccm rauchender Salzsäure gelöst und im Druckrohr 25—30 Minuten lang auf 170° erhitzt. Die Erhitzung nimmt man zweckmässig in der Weise vor, dass man in ein senkrecht stehendes,

unten geschlossenes, etwa 4 cm weites, 0.65 m langes Eisenrohr — wie solche in den Schiessöfen benutzt werden — etwa 50 ccm käufliches Cumol giesst, dann das verschlossene Druckrohr einsenkt und nun das Eisenrohr durch einen untergestellten Bunsen-Brenner allmählich so stark erhitzt, dass es etwa in der halben Höhe beim Berühren mit dem nassen Finger zischt; dies ist in etwa 10 Minuten erreicht: man lässt die Flüssigkeit jetzt noch ca. 25 Minuten lang sieden, wobei der obere Theil des Eisenrohrs als Rückflusskühler wirkt, entfernt dann die Flamme und schiebt zur schnelleren Abkühlung ein mit Wasser gefülltes Gefäss von unten her über den heissen Theil des Eisenrohrs. Das Druckrohr enthält jetzt eine gelbbraunliche Lösung und öffnet sich unter starkem Druck, indem reichlich Kohlensäure und auch etwas Schwefelwasserstoff entweichen, während gleichzeitig reichlich Salmiak ausfällt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser in einem Destillirkolben gespült, im Vacuum bei 50—60° völlig abgedampft, die hinterbliebene, dunkle, salmiakreiche Salzkruste in kaltem Wasser gelöst, die Lösung durch Schütteln mit etwas Thierkohle entfärbt, filtrirt und dann mit 240 ccm kalt gesättigter Sublimatlösung versetzt, worauf sich ein weisser Niederschlag abscheidet, der bald pulvrig wird, und dessen Menge beim Stehenlassen über Nacht noch etwas zunimmt. Das abfiltrirte Quecksilbersalz (5.7 g) löst sich zum grössten Theil in 15 ccm lauwarmer, 10-procentiger Salzsäure; die filtrirte Lösung wird heiss mit Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, und das farblose Filtrat im Vacuum bei 50—60° völlig eingeeengt, worauf der hinterbliebene farblose Syrup zu einer strahligen Krystallmasse (ca. 1.2 g) erstarrt. Für die weiter unten beschriebenen Umsetzungen ist das so erhaltene neue Chlorhydrat genügend rein. Zur Gewinnung des für die Analyse bestimmten Antheils löste man es in einer kleinen Menge heissen Alkohols, kühlte dann die Lösung mit Eis ab, worauf sich völlig farblose, äusserst wasserlösliche Krystallschuppen abschieden, die man absaugte, einmal mit eiskaltem Alkohol deckte, dann auf Thon und schliesslich bei etwa 70° trocknete.

Die Krystalle schmelzen alsdann bei 141° unter Schaumbildung. Den Analysen zufolge sind sie

Isocystein-chlorhydrat, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{COOH}, \text{HCl}$.

0.1410 g Sbst.: 0.1268 g AgCl, 0.2148 g BaSO₄. — 0.1503 g Sbst.: 0.1279 g CO₂, 0.0683 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 14.9 ccm N (26°, 760.5 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{NSClO}_2$. Ber. C 22.86, H 5.08, N 8.90, S 20.32, Cl 22.54.

Gef. » 23.21, » 5.05, » 8.61, » 20.92, » 22.23.

Cysteinchlorhydrat (aus Rosshaar) sintert dagegen von etwa 170° ab und schmilzt unter lebhaftem Schäumen zwischen 175—178° zu einer schwach braunen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen dunkler und von den Gasblasen in die Höhe getrieben wird. Der Schmelzpunkt variirt mit der Schnelligkeit des Erhitzens.

Das Isocysteinsalz ist äusserst wasserlöslich, besitzt gleich dem salzsauren Amido-Aethyl- und -Propyl-Mercaptan einen nachhaltig bitter kratzenden Geschmack, der dem des Schwefelwasserstoffs ähnelt, und

entfärbt gleich den Mercaptanen momentan Jodlösung sowie Bromwasser. Es giebt gleich dem Cystein 1. mit Eisenchlorid eine intensiv indigblaue, schnell vorübergehende Färbung, 2. mit Ammoniak und Eisenchlorid eine rothviolette Färbung, 3. in alkalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium eine kirschrothe Färbung, die schnell in rothgelb, schliesslich in grünlichgelb übergeht.

Wesentlich verschieden verhalten sich die beiden isomeren Chlorhydrate aber gegen Kupfervitriol:

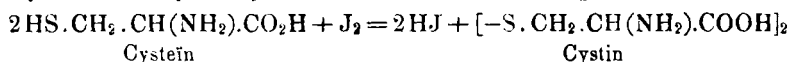
Eine Lösung des Cysteinchlorhydrats (aus Rosshaar) giebt beim Eintropfen einer verdünnten Kupfervitriollösung eine violettbraune Fällung, die beim Rühren unter vorübergehender Violettfärbung schnell verschwindet, während die Flüssigkeit farblos wird; auf weiteren Kupferzusatz verblasst schliesslich die Färbung nur noch langsam, während sich ein anfangs weisses, später schwach grauviolettes, zartes Pulver abscheidet, das reichlich Kupferchlorür enthält.

Isocysteinchlorhydrat giebt dagegen mit wenig Kupfervitriol eine braunschwarze Fällung, die auf weiteren Zusatz von Kupfersalz sich mit purpurvioletter Färbung löst; diese ändert sich nicht beim Stehen.

Aus der vergleichenden Beschreibung K. A. H. Mörner's¹⁾ über das Verhalten der α - und β -Thiomilchsäure, die ja dem Isocystein und Cystein entsprechen, sei hier angeführt, dass nur die α -Thiosäure mit Kupfervitriol eine violette Lösung zu geben vermag.

VI. Isocystein-chlorhydrat und Jod.

Um zunächst zu constatiren, ob die Einwirkung von Jod auf Cysteinchlorhydrat quantitativ nach der Gleichung



verläuft, habe ich reines Cysteinchlorhydrat (aus Rosshaar) im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet (= 0.2923 g) und dann in wässriger Lösung mit einer 0.5-procentigen Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff so lange versetzt und geschüttelt, bis die Violettfärbung des Letzteren eben nicht mehr verschwand. Dabei wurden verbraucht:

46.8 ccm; ber. 47.13 ccm.

Aus der hierbei entstandenen, wässrigen Lösung schied sich auf Zusatz von Natriumacetat sofort Cystin als Krystallpulver ab.

Ganz analog verläuft die Reaction zwischen Isocysteinchlorhydrat und Jod: 0.0793 g des Ersteren verbrauchten von derselben 0.5-procentigen Jodlösung

12.9 ccm; ber. 12.78.

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 42, 350 [1904]; Chem. Centralbl. 1904, II, 974.

Dagegen gelang es nicht, aus der hierbei erhaltenen, wässrigen Lösung (A) durch Natriumacetat das Isocystin abzuscheiden. Dampf man ferner die farblose Lösung (A) entweder auf dem Wasserbade oder im Vacuum ein, so hinterbleibt ein rothbrauner Syrup, der sich in Wasser farblos löst, um bei erneutem Eindampfen wieder braunroth zu werden etc. Es scheint demnach, als ob bei einer gewissen Concentration die entstandene Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung reducirend auf das Isocystin wirkt, und dass dieser Process auf Wasserzusatz wieder zurückläuft.

Nach vielen Fehlversuchen gelang es, ein Salz des Isocystins wie folgt zu fassen:

In eine Lösung von 2.55 g rohem Isocysteinchlorhydrat in 12 ccm Wasser wird soviel fein gepulvertes Jod (ca. 2.1 g) mit einem Pistill verrieben, als sich darin unter Entfärbung löst; eine schliesslich verbleibende Gelbfärbung nimmt man durch Zusatz einiger Kryställchen Chlorhydrat weg. Als dann giebt man 1.8 g wasserfreies Natriumacetat hinzu und lässt die unter gelindem Erwärmen hergestellte Lösung über Nacht stehen: im Verlauf dieser Zeit hat sich ein farbloses, aus würfelförmigen Krystallen bestehendes Pulver (ca. 1.7 g) abgeschieden, das man auf Thon absaugt und dann aus 7 ccm siedendem Wasser umkrystallisirt.

Es resultiren spitzwinklige, glasglänzende Krystalle (1.1 g), die bei 180° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Aus ihrer Analyse ist zu erkennen, dass

Isocystin-jodhydrat, $[\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{S} -]_2 \cdot \text{HJ}$
vorliegt:

0.1521 g Sbst.: 0.0958 g AgJ, 0.2015 g BaSO₄.

C₆H₁₃N₂S₂O₄J. Ber. J 34.51, S 17.39.

Gef. » 34.02, » 18.20.

Zur Isolirung des Isocystins löst man das Jodhydrat (0.9 g) in wässrigem Ammoniak und stellt die Lösung auf einer flachen Schaal in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure. Die Flüssigkeit trocknet im Verlauf einer Stunde zu einem Brei ein, der aus feinen Nadeln (Ammoniumsalz?) besteht. Mit wenig kaltem Wasser verrührt, gehen sie in ein undeutlich krystallinisches Pulver über. Man saugt es auf Thon ab und löst es in ca. 8 ccm siedendem Wasser, kocht die Lösung mit Thierkohle auf und engt sie auf dem Wasserbade etwas ein, wobei sich von den Rändern der Platinschaale aus kreideähnliche Krusten abscheiden, die sich beim Zurückschieben in die heisse Flüssigkeit nicht mehr lösen. Man lässt nun das Ganze im Vacuum über Nacht eindunsten, rührt das verbliebene, kreideweisse, undeutlich krystallinische Product mit wenig Wasser an und trocknet es nach dem Absaugen und Auswaschen bei 100°: es besteht aus:

Isocystin, $[\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{S} -]_2$.

0.1114 g Sbst.: 0.0517 g H₂O, 0.1211 g CO₂. — 0.092 g Sbst.: 0.1860 g BaSO₄. — 0.1102 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 758 mm).

$C_6H_{12}N_2S_2O_4$. Ber. C 30.00, H 5.00, S 26.67, N 11.67.
Gef. » 29.65, » 5.16, » 27.75, » 11.44.

Das Isocystin beginnt bei langsamem Erhitzen von etwa 180° unter vorangehender Bräunung an den Wandungen des Schmelzpunktsröhrchens und unter Schäumen zu sintern und schmilzt gegen 185° unter starkem Aufschäumen zu einer rotbraunen, zähen Masse zusammen. Es löst sich nur allmählich beim Kochen mit Wasser auf und kommt aus dieser Lösung erst nach sehr starkem Einengen und Erkalten als undeutlich krystallinisches Pulver wieder heraus. Es löst sich leicht in Säuren, sowie in fixem und flüchtigem Alkali und wird von Alkohol nicht aufgenommen.

In Isocystin ist der Schwefel viel lockerer gebunden als im Cystin, wie sich aus Folgendem ergibt:

I. Isocystin giebt mit kalter alkalischer Bleilösung sofort eine Schwärzung, während Cystin mit dem gleichen Reagens erst beim Erwärmen geschwärzt wird.

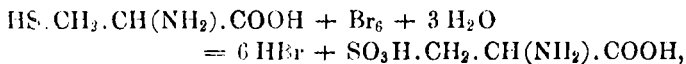
II. Versetzt man eine verdünnt-salzsäure Isocystinlösung mit Kupfervitriol, so färbt sie sich beim Erwärmen schwarzbraun, indem offenbar Sulfidekupfer entsteht; fügt man vor dem Erwärmen etwas Natriumacetat hinzu, so wird die Blaufärbung etwas tiefer und macht beim Erwärmen ebenfalls einer Schwärzung Platz.

Eine salzsäure Cystinlösung (aus Pferdehaar) dagegen giebt, mit Kupfervitriol versetzt, auch beim Erhitzen keine Färbung oder Fällung, und wenn man alsdann Natriumacetat hinzusetzt und weiter erhitzt, entsteht eine hellblaue, schleimige oder auch pulverige (aus kleinen Kügelchen bestehende) Fällung, offenbar Cystinkupfer, die auch beim Kochen mit der Mutterlauge nicht schwarz wird.

Genau ebenso wie das aus Pferdehaar bereitete Cystin verhielt sich gegen Kupfervitriol mit und ohne Natriumacetat eine Probe von Steincystin (aus Harnsteinen), die ich der Güte des Herrn Dr. C. Neuberg verdanke: Hiernach halte ich es für wenig wahrscheinlich, dass das Steincystin die Constitution des Isocystins besitzt.

VII. Isocystein-chlorhydrat und Bromwasser.

Wie E. Friedmann¹⁾ gezeigt hat, wird Cystein durch Bromwasser, gemäss der Gleichung



zu Cysteinsäure oxydirt, die man am besten über das Kupfersalz isolirt.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1902 I, 1360.

Ich habe die Oxydation des Isocysteins ebenfalls mit Brom durchführen können: will man hierbei die Bildung halogenhaltiger Producte vermeiden, so ist es zweckmässig, die erhaltene Lösung vor weiterer Verarbeitung möglichst vollständig von entstandenem Bromwasserstoff zu befreien. Ich verfuhr deshalb wie folgt:

Eine wässrige Lösung von 1 g Isocysteinchlorhydrat wird mit 2-procentigem Bromwasser allmählich so lange versetzt, bis dessen Färbung beim Umschütteln nicht mehr verschwindet; dann schüttelt man die Flüssigkeit mit soviel feuchtem Silberoxyd, dass eine Probe von Silbernitrat nicht mehr gefällt wird. Die filtrirte Lösung wird nun heiss mit Schwefelwasserstoff entsilbert, nach dem Filtriren im Vacuum bei 50—60° eingedampft und der hinterbliebene glasige Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft: es scheiden sich dabei wohlausgebildete Krystallkörper von octädrischem Habitus aus (ca. 0.55 g), die man absaugt und aus etwa 3 ccm heissem Wasser umkrystallisirt (0.45 g); sie bilden kurze vierseitige Säulen mit auf den Ecken aufgesetzten Pyramiden. Sie lösen sich mässig in kaltem Wasser, werden aus ihrer wässrigen Lösung durch Eisessig, sowie Alkohol wieder ausgefällt und zersetzen sich unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen bei etwa 272—274°.

Ihre Analysen ergaben:

0.1020 g Subst. (mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen): 0.1455 g BaSO₄.
— 0.1146 g Subst.: 0.0923 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.1107 g Subst.: 0.1508 g BaSO₄ (nach Carius).

C₃H₇NSO₃. Ber. C 21.30, H 4.14, S 18.93.

Gef. » 21.97, » 4.25, » 19.59, 18,71.

Demnach liegt die erwartete

Isocysteinsäure, NH₂.CH₂.CH(SO₃H).COOH,

vor.

Durch Erwärmen und wiederholtes Schütteln mit aufgeschlämmtem, frischgefälltem Kupferoxyd giebt die Isocysteinsäure eine tiefblaue Lösung, welche beim schnellen Abdunsten zu einer blauen, glasigen Masse eintrocknet; nimmt man diese mit Wasser auf und lässt es freiwillig verdunsten, so bildet sich schliesslich ein krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser nur mässig löslich ist und aus diesem Lösungsmittel in wohlausgebildeten, sechseckigen Platten von der Farbe des Kupfervitriols auschiesst.

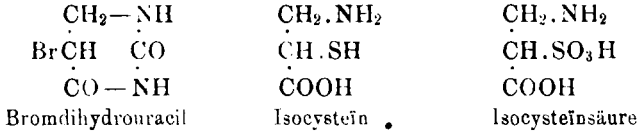
Dieselbe Säure lässt sich auch aus dem Isocysteinchlorhydrat durch Oxydation mit Permanganat gewinnen.

Zu dem Ende erhitzt man eine Lösung von 0.79 g Chlorhydrat in 60 ccm Wasser mit einer Lösung von 1.85 g Baryumpermanganat in 500 ccm

Wasser auf dem Wasserbade, filtrirt vom Manganschlamme ab, fällt das gelöste Baryum durch die nöthige Menge Schwefelsäure, dampft das Filtrat ein und nimmt den glasigen Rückstand mit einigen Tropfen heissem Wasser auf, worauf sich beim Erkalten ein Krystallpulver (ca. 0.25 g) abscheidet, das nach wiederholtem Umkrystallisiren den Habitus und Zersetzungspunkt der Isocysteinsäure zeigt.

Bekanntlich hat E. Friedmann durch Spaltung der Cysteinsäure mit Wasser bei 235—240° in einer Ausbeute von 59 pCt. der theoretischen Menge Taurin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, neben Kohlensäure erhalten und damit den Nachweis erbracht, dass im Cystin die Gruppen NH_2 und SO_3H an verschiedenen Kohlenstoffatomen haften.

Eine analoge Spaltung der Isocysteinsäure hätte ebenfalls zum Taurin führen müssen und wäre von Werth gewesen, weil daraus der endgültige Beweis für die in der vorliegenden Arbeit benutzten Formeln



geliefert worden wäre.

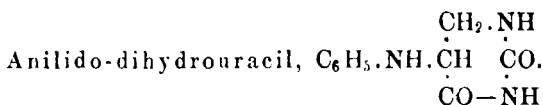
Allein es konnte beim Erhitzen der Isocysteinsäure mit Wasser oder mit Eisessig oder mit 50-procentiger Essigsäure oder mit Bromwasserstoff auf 232° eine Abspaltung von Kohlensäure nicht beobachtet werden; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 215° war nach 2 Stunden ebenfalls kein Druck, dagegen reichlich Ammoniak, nachweisbar. Digestion mit Barytwasser bei 215° blieb gleichfalls erfolglos. Als man schliesslich Isocysteinsäure im Vacuum $\frac{1}{4}$ Stunde auf 315° erhitze, trat unter Aufschäumen und Schwärzung völliger Zerfall ein, während sich die Säure unter gleichen Bedingungen bei nur 232° oberflächlich bräunte und wenig aufblähte.

Nach diesen Misserfolgen war es nöthig, die Formel des Bromdihydrouracils, auf welche sich die angenommenen Isocystin-, Isocystein- und Isocysteinsäure-Formeln stützen, anderweitig zu beweisen. Dies geschah durch nachstehende Versuche.

§VIII. Brom-dihydrouracil und Anilin

werden im Mengenverhältniss von 1 g zu 5 ccm vermischt, unter Durchschütteln zunächst einige Minuten im Wasserbade erhitzt, dann über freiem Feuer aufgeköcht, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist, und nun erkalten gelassen, wobei ein Krystallbrei entsteht. Man verrührt ihn mit Alkohol und filtrirt; es hinterbleibt auf dem Filter ein weisses Krystallpulver (0.75 g), welches in kaltem Wasser und Alkohol kaum

löslich ist und aus etwa 150 ccm siedendem Wasser in farblosen, quadratischen Blättchen anschießt. Sie sind



Die Substanz sintert von etwa 229° ab und schmilzt unter Aufschäumen bei 239°. Sie löst sich in heissem Wasser und Alkohol, fixem Alkali und Salzsäure, nicht in Ammoniak.

0.1628 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1561 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₀H₁₁N₃O₂. Ber. C 58.65, H 5.37.
Gef. » 58.64, 58.68, » 5.27, 5.41

Spaltung des Anilido-dihydrouracils.

Eine Auflösung von 2 g Anilidokörper in 20 ccm rauchender Salzsäure wird im Cumoldampfbade (s. S. 637) 1/2 Stunde lang erhitzt. Beim Oeffnen des Digestionsrohrs entweicht reichlich Kohlensäure; die gelbbraune Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und der hinterbliebene dunkle Syrup in Wasser gelöst, mit Barythydrat stark übersättigt und nun aus einem Kolben (A) der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so lange das Uebergehende alkalisch reagirt. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure dampft man das Destillat ein; es hinterbleibt eine Salzkruste, die der Hauptmenge nach aus Salmiak besteht; übersättigt man aber ihre Lösung in einigen Tropfen Wasser mit starker Kalilauge, so heben sich die Oeltröpfchen an die Oberfläche, die man mit Aether ausziehen kann. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung auf dem Wasserbade bleibt basisch riechendes Oel zurück, das sich in Wasser mit stark alkalischer Reaction löst und nicht die Anilinreaction mit Chlorkalk zeigt. Mit Salzsäure eingedampft giebt es ein krystallinisches Chlorhydrat, das mit Pikrinsäure ein bald erstarrendes Pikrat liefert; letzteres stellt nach dem Umkrystallisiren flache, gelbe Prismen vom Schmp. 179—180° (Sinterung von 170° ab) dar.

Die Menge der so erhältlichen Base resp. ihres Pikrats ist aber nur sehr gering; in etwas grösserer Menge gewinnt man sie, wenn man den nach dem Abblasen der Base verbliebenen Inhalt des Kolbens (A) filtrirt, mit der eben zureichenden Menge Schwefelsäure kochend heiss von Baryt befreit, das Filtrat vom Baryumsulfat zum dicken Syrup eindampft, mit viel Natronkalk innig verrührt und aus einem kurzen Verbrennungsrohr destillirt; es geht dabei, neben einigen Oeltropfen, eine stark alkalisch reagirende, wässrige Flüssigkeit über. Das gesammte Destillat wird mit Wasser geschüttelt, vom ungelösten Oel filtrirt,

das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und eingedampft; den Rückstand löst man in einigen Tropfen Wasser, versetzt mit festem Kali und nimmt die dadurch abgeschiedenen Oeltropfen mit Aether auf; die filtrirte ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und das dabei verbliebene, stark basische Oel mit einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) verrührt, wobei ein violettblauer Krystallbrei entsteht. Auf Thon gestrichen, wurde er farblos; das Bromhydrat schoss aus siedendem Alkohol in farblosen spitzen Nadeln resp. senkrecht abgeschnittenen Stäbchen an, die von etwa 190° ab sinterten und bei $199-200^{\circ}$ schmolzen. Eine Lösung dieses Bromhydrats gab mit Pikrinsäure eine Fällung, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig mit dem oben beschriebenen Pikrat vom Schmp. $179-180^{\circ}$ (Sinterung von 170° ab) identisch war.

Ein directer Vergleich, sowie Schmelzpunktsbestimmungen an Mischproben zeigten nun, dass das Bromhydrat und Pikrat durchaus übereinstimmen mit den entsprechenden Salzen des von mir früher¹⁾ beschriebenen Aethylenphenyldiamins $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; der Schmelzpunkt ($199-200^{\circ}$) des Bromhydrats ist damals allerdings nicht angegeben worden und als Schmelzpunkt des Pikrats — das damals nicht analysirt wurde — ist irrthümlich $142-143^{\circ}$ angeführt. Ich habe daher letzteres Salz aus altem Material nochmals bereitet, durch die Analyse controllirt:

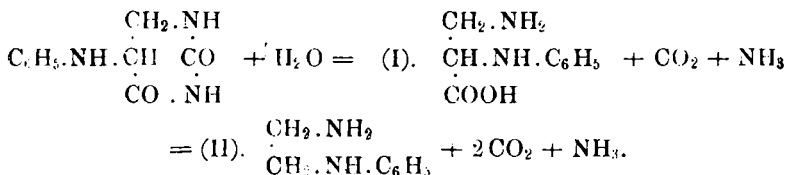
0.1597 g Sbst.: 0.2386 g CO_2 , 0.0445 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$. Ber. C 40.40, H 3.03.

Gef. » 40.74, » 3.10

und den Schmp. $179-180^{\circ}$ (Sinterung von 170° an) festgestellt.

Hiermit ist sicher constatirt, dass bei der Hydrolyse des Anilidodihydrouracils Aethylenphenyldiamin auftritt, ein Vorgang, der seinen Ausdruck in folgender Formelgleichung findet:



Aber nur ein kleiner Theil wird direct bis zur Bildung des Diamins (II) gespalten; der grössere Antheil geht zunächst in die (nicht isolirte) β -Amido- α -anilidopropionsäure (I) über, die im Kolben (A) verbleibt und erst beim Destilliren mit Natronkalk unter Abspaltung von Kohlensäure ebenfalls Aethylenphenyldiamin ergiebt.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2225 [1889].

Zum Schluss darf ich es nicht unterlassen, meinen Assistenten Hrn. Dr. Erich Kolshorn und Hrn. Dr. Oskar Isay meinen herzlichsten Dank auszusprechen, welche mich mit grosser Sachkenntniss und Hingebung bei dieser grossentheils recht mühsamen Untersuchung unterstützt haben.

101. Theodor Posner:

Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen.

II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 20. Januar 1905.)

Nachdem ich in einer Reihe von Arbeiten gezeigt habe, dass in ungesättigten Ketonen, gleichgültig, ob ihre Ketogruppe sich mit Mercaptanen condensirt oder nicht, stets die Doppelbindungen mit grosser Leichtigkeit ein Molekül Mercaptan addiren, habe ich andere ungesättigte Verbindungen in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen. Es schien mir nämlich von Interesse, nachdem ich einen gesetzmässigen Einfluss der Doppelbindung auf die Reactionsfähigkeit der benachbarten Ketogruppe festgestellt hatte, zu prüfen, ob auch umgekehrt die Doppelbindung von der benachbarten Ketogruppe beeinflusst wird und ob sie die Fähigkeit, Mercaptane zu addiren, vielleicht nur dieser Nachbarschaft verdankt.

Während die diesbezügliche Untersuchung ungesättigter Säuren und Aldehyde noch nicht abgeschlossen ist, möchte ich heute schon kurz mittheilen, dass sich bei der Untersuchung ungesättigter Kohlenwasserstoffe gezeigt hat, dass diese im allgemeinen ganz leicht Mercaptan zu addiren vermögen. Diese Eigenschaft der Doppelbindung ist also nicht durch die Nachbarschaft einer Ketogruppe bedingt. Dies wurde in einer ganzen Reihe von Fällen bei den verschiedensten Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen nachgewiesen. Da die primär erhaltenen Anlagerungsproducte — Flüssigkeiten, die sich bei kleinen Mengen nicht analysenrein erhalten liessen — zur näheren Untersuchung wenig geeignet waren, so wurden sie mit Kaliumpermanganat oxydirt, wobei sich in vielen Fällen Sulfone als gut krystallisirte Körper ergaben, die durch die Analyse als die erwarteten Oxydationsproducte der vermutheten Sulfide nachgewiesen wurden.

In scheinbarem Gegensatz zu der Annahme, dass alle Olefine Mercaptane zu addiren vermögen, steht es, dass trotz verschieden-