

über. Ist die Lösung nun nicht zu verdünnt, so scheiden sich im Augenblicke des Farbumschlages grünlich-gelbe, prismatische Krystalle aus, deren Menge man durch Zugabe von Aether und Kühlung noch vermehren kann. Man saugt bei möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit ab, wäscht mit Aether nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Krystalle zerfliessen an der feuchten Luft, sie sind in Wasser spielend mit brauner Farbe löslich.

0.3307 g Sbst.: 0.0496 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1451 g Sbst.: 0.0210 g  $\text{MoO}_3$ . — 0.1924 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 723 mm). — 0.1769 g Sbst.: 0.2723 g AgCl (Carius). — 0.2647 g Sbst.: 0.4005 g AgCl (Fällung in  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung).

$\text{Mo}(\text{PyHCl})_6\text{Cl}_4$ . Ber. Mo 10.32, Cl 38.07, N 9.03.  
Gef. » 9.99, 9.65, » 38.06, 37.41, » 7.49.

Der Fehler in der Stickstoffzahl ist vielleicht wie oben beim Tetrahydroxid auf die Bildung schwer zersetzlicher Molybdänstickstoffverbindungen zurückzuführen.

Die gelbe Färbung dieses Dekachlorides ist ausserordentlich ähnlich der des gelben Hexachlorides; diese Aehnlichkeit kann man zum Ausdruck bringen in der Gegenüberstellung



wonach beide Substanzen sich von derselben Molybdänpyridin-Luteo-reihe durch intercomplexe Salzbildung ableiten.

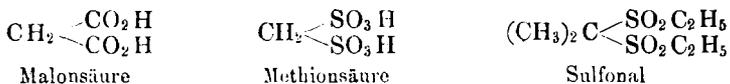
### 586. G. Schroeter und Gustav Herzberg: Ueber die Methionsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

Die Darstellung der Methionsäure aus Acetylen (vergl. G. Schroeter, Ann. d. Chem. 303, 131 [1898]) haben wir neuerdings so ausgearbeitet, dass man mit leichter Mühe und geringen Kosten grosse Mengen dieser Säure darstellen kann.

Die Formelbeziehungen der Methionsäure einerseits zur Malonsäure, andererseits zu den Sulfonalen und ähnlichen Körpern:



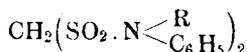
erregten schon früher unser Interesse (vergl. l. c. S. 117). Den directen Anlass zu erneuter Untersuchung der Umsetzungen der Methionsäure gab uns das Studium gewisser Nebenproducte der Einwirkung von

Acetylen auf rauchende Schwefelsäure, welche die Synthese homologer Alkyldendisulfosäuren wünschenswerth machten. Die Resultate, welche wir erzielt haben, scheinen uns von allgemeinem Interesse zu sein, weshalb wir mit deren summarischer Mittheilung nicht länger zögern wollen unter Vorbehalt späterer, ausführlicherer Darlegungen.

Von der Malonsäure ist die freie Methionsäure durch ihre grosse Beständigkeit gegen Hitze und die Einwirkung von Säuren sowohl als Alkalien unterschieden.

Die früher vergeblich gesuchten Ester der Methionsäure,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2.\text{OR})_2$  haben wir jetzt ganz glatt aus Silbermethionat mit den Jodalkylen darstellen können. Sie sind sehr leicht verseifbar schon durch Wasser, sowie auch durch Natriumalkoholat in absolut-alkoholischer Lösung. Kaliummetall aber substituirt in einer Aether- oder Benzol-Lösung der Ester ein Wasserstoffatom der  $\text{CH}_2$ -Gruppe, weungleich träge, und die Metallverbindungen setzen sich mit Jodalkylen zu Alkylmethionsäuren um, die man auf diesem Wege jedoch nur in ungenügender Ausbeute erhält.

Das Chlorid der Methionsäure,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ , welches Kohler<sup>1)</sup> aus methionsauren Salzen und Phosphorchlorid nicht erhalten konnte, vermochten wir durch Umsetzung der freien Methionsäure mit Phosphorpentachlorid glatt darzustellen. Die Umsetzungen dieses sehr reactionsfähigen Methionsäurechlorides sind z. Th. abnormer Natur, ähnlich denen der Alkyldendisulfosäurechloride<sup>2)</sup>; sehr glatt reagirt es aber mit primären und secundären Anilinen unter Bildung der höchst beständigen Methionsäure-anilide. Die secundären Anilide



eignen sich nun sehr gut zur Darstellung der homologen Methionsäuren, z. B. lösen sich Natrium und Kalium in der Benzollösung von Methionsäureäthylanilid unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, und diese Lösungen reagiren mit den Halogenalkylen unter Bildung von Alkylmethionsäureäthylaniliden. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—200° werden die Anilide glatt in die freien Alkylmethionsäuren und Aniline gespalten.

Voraussichtlich wird mau auf diesem Wege die verschiedenartigsten Radicale in die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Methionsäure einfügen können;

<sup>1)</sup> Americ. chem. Journ. 19, 728 [1897].

<sup>2)</sup> Vergl. Kohler, Americ. chem. Journ. 19, 730; Autenrieth und Rudolph, diese Berichte 34, 3467 [1901]; Autenrieth und Koburger, diese Berichte 36, 3626 [1903].

andererseits scheint nach vorläufigen Versuchen auch die Einführung des Radicals  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}$  in Moleküle mit reaktiver  $\text{CH}_2$ -Gruppe, durch Umsetzung des Methionsäurechlorides mit Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester und ähnlichen Körpern zu gelingen, sodass sich hier die Aussicht auf die Begründung einer Chemie der Methionsäure bietet, welche bei der leichten Darstellbarkeit des Ausgangsmateriales derjenigen der Malonsäure an Umfang gleichkommen kann.

Methionsäuremethylester,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$ , entsteht aus Silbermethionat und Jodmethyl in Aether oder besser Chloroform oder Benzol. Ausbeute fast quantitativ; bildet lange, weisse Nadeln, Schmp. 47°; ist unter vermindertem Druck mit geringer Zersetzung destillirbar; wird z. Th. durch Digeriren mit kaltem Wasser (Estersäure?), z. Th. erst beim Kochen mit Wasser verseift.

0.3084g Sbst.: 0.7033 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6$ . Ber. S 31.13. Gef. S 31.32.

Methionsäureäthylester ist ein nicht erstarrendes Oel, auch die Ester der höheren Alkohole scheinen z. Th. schwer zu krystallisiren.

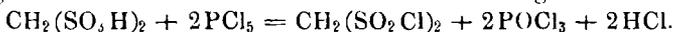
Durch Einwirkung von Kalium und Jodmethyl bezw. Jodäthyl auf die Aether-Benzol-Lösung des Methionsäure-Methyl- oder -Aethyl-Esters wurden nach Verseifung und Abtrennung unveränderter Methionsäure die Baryumsalze der Methyl-methionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  (I), und der Aethyl-methionsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3)_2\text{Ba}$  (II) erhalten. Zur Analyse wurden die Salze, welche Krystallwasser enthalten, bei ca. 150° getrocknet.

I. 0.1980 g Sbst.: 0.1415 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$  — II. 0.2366 g Sbst.: 0.1622 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

I.  $\text{C}_3\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . Ber. Ba 42.15. Gef. Ba 42.02.

II.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6\text{Ba}$ . » » 40.41. » » 40.31.

Methionsäurechlorid,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2\text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$ : 100 g Methionsäure (bei 160° im Vacuum getrocknet) und 240 g Phosphorpentachlorid gaben 100 g reines Methionsäurechlorid nach der Gleichung:



Das Chlorid ist ein erst bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrendes, farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom spec. Gew. 1.821 (22°), welches unter 10 mm Druck bei 135° siedet; zuweilen wandelt es sich in eine bei ca. 60° schmelzende Modification um, die beim Destilliren wieder das niedrig schmelzende Oel giebt.

0.6860 g Sbst.: 0.1368 g  $\text{CO}_2$ , 0.0525 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1268 g Sbst.: 0.1696 g  $\text{AgCl}$ . — 0.3705 g Sbst.: 0.8243 g  $\text{SO}_4\text{Ba}$ .

$\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 5.63, H 0.94, Cl 33.33, S 30.05.

Gef. » 5.43, » 0.85, » 33.10, » 30.55.

Mit warmem Wasser zersetzt sich das Chlorid schnell in Salzsäure und Methionsäure: 0.7185 g Chlorid gaben 0.85 g Baryummethionat. Mit Alkoholen reagirt es heftig, es entstehen aber keine neutralen Ester; als einziges Product konnten wir nur wieder Methionsäure fassen. Mit Ammoniak und den einfacheren Aminen der Fettreihe reagirt das Chlorid ebenfalls energisch, doch scheint auch hier der Verlauf der Reaction complicirt zu sein. Mit Glykocollester entsteht der wohlkrystallisirte Methionyl-glykocollsäureester,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5)_2$ , Schmp. 113.5°. Sehr glatt reagiren die Aniline.

Methionsäure-anilid,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} < \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \\ < \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$ : Eine Lösung des Chlorids in Chloroform oder Benzol setzt sich mit Anilin quantitativ nach der Gleichung  $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \text{Cl})_2 + 4 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5)_2 + 2 \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ , HCl um; das Anilid fällt grösstentheils mit dem Anilinchlorhydrat aus und lässt sich von Letzterem durch Digeriren mit kaltem Wasser leicht abtrennen; löst sich in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol leicht: glänzende, weisse Kryställchen, Schmp. 192—193°.

0.7708 g Subst.: 1.3492 g  $\text{CO}_2$ , 0.2851 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3215 g Subst.: 0.4637 g  $\text{SO}_4 \text{Ba}$ . — 0.2720 g Subst.: 20.6 ccm N (20°, 770 mm).

$\text{C}_{13} \text{H}_{14} \text{N}_2 \text{S}_2 \text{O}_4$ . Ber. C 47.85, H 4.30, S 19.63, N 8.59.

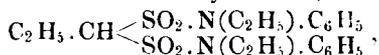
Gef. » 47.73, » 4.13, » 19.81, » 8.80.

Das Anilid reagirt sauer; es löst sich leicht in Natronlauge und Ammoniak und giebt ein wohlkrystallisirendes Natriumsalz, dessen Lösungen durch Baryum-, Blei-, Silber- und Quecksilber Salze gefällt werden:  $\text{Ba}[\text{N}(\text{C}_6 \text{H}_5) \cdot \text{SO}_2]_2 \text{CH}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  etc. Das Anilid wird auch bei langem Kochen mit Natronlauge nicht zerlegt; erst beim Erhitzen mit ca. 15-procentiger Salzsäure auf 170—200° wird es quantitativ gespalten in Anilinchlorhydrat und Methionsäure: 2 g Anilid gaben 2.15 g Baryummethionat. Digerirt man die alkalische Lösung des Anilids mit Dimethylsulfat, so wird quantitativ das alkalienlösliche Methionsäure-dimethylanilid,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} < \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \\ < \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  ausgefällt, welches aus Alkohol in schönen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 141.5—142.5° krystallisirt. Natriumdraht wirkt auf die Benzollösung des Methylanilids unter Wasserstoffentwicklung ein, und es scheidet sich das Natriumsalz,  $\text{NaCH}[\text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5]_2$ , als weisses Pulver ab, das durch Wasser hydrolysirt wird.

Methionsäure-diäthylanilid,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} < \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \\ < \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2 \text{H}_5) \cdot \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$  ist 1. aus wässrig-alkalischer Lösung des Methionsäureanilids durch Digeriren mit Diäthylsulfat, 2. aus alkoholisch-alkalischer Lösung des Anilids durch Erhitzen mit Bromäthyl auf 100—120° (bei ungenügender Einwirkung

erhält man ein monoäthylirtes Product, Schmp. 165<sup>o</sup>), 3. aus Methionsäurechlorid mit Aethylanilin dargestellt worden. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 112—114<sup>o</sup>. Atomare Mengen Natrium oder Kalium lösen sich in der Benzollösung des Diäthylanilids unter Wasserstoffentwicklung auf, sodass also die Salze Na. und K.CH[SO<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in Benzol löslich sind.

Aethyl-methionsäure-diäthylanilid,



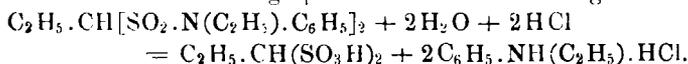
entsteht in guter Ausbeute beim Digeriren der eben beschriebenen Salzlösungen mit Jodäthyl oder Erhitzen derselben mit Bromäthyl im Druckrohr. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es derbe, durchsichtige Prismen; der Schmelzpunkt liegt gewöhnlich bei 130<sup>o</sup>, wurde aber bei einer anscheinend sehr reinen Probe bei 135<sup>o</sup> gefunden.

0.2511 g Sbst.: 0.5110 g CO<sub>2</sub>, 0.1515 g H<sub>2</sub>O. — 0.2885 g Sbst.: 0.3352 g SO<sub>4</sub> Ba.

C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 55.61, H 6.34, S 15.61.

Gef. » 55.50, » 6.70, » 15.95.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—200<sup>o</sup> wird das Product bis auf einen kleinen Rest gespalten nach der Gleichung:



Durch Fällen der eingeeengten, sauren Lösung mit wässrig-alkoholischer Baryumchloridlösung erhält man das Baryumsalz, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O, in glänzenden Schüppchen.

Aus Methionylchlorid mit Phenetidin haben wir die Parallelkörper dargestellt: Methionyl-phenetidid, CH<sub>2</sub>(SO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Schmp. 221<sup>o</sup>, Methionyl-diäthylphenetidid, CH<sub>2</sub>[SO<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, Schmp. 141—142<sup>o</sup>, Aethyl-methionyl-diäthylphenetidid, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH[SO<sub>2</sub>.N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, Schmp. 93.5—94.5<sup>o</sup>.

Neben die erste Aethylgruppe eine zweite einzuführen, gelang uns nicht; Natrium und Kalium wirken zwar auf die Lösungen der secundären Anilide der Aethylmethionsäure ein, aber beim Erhitzen der Salze mit Brom- oder Jod-Aethyl tritt entweder gar keine Einwirkung ein, oder das Metall wird durch Wasserstoff rückwärts substituiert. Es wird nun zu versuchen sein, ob eine Methylgruppe neben der Aethyl- oder zwei Methyl-Gruppen neben einander als Substituenten der Methylengruppe in den Methionsäurederivaten Platz finden.

Hierüber, wie über andere, bereits in Angriff genommene Versuche in der Methionsäurereihe hoffen wir demnächst berichten zu können.