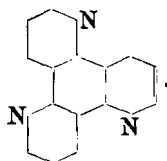


änderung zu erleiden; desgleichen destillirt es unzersetzt über rothglühenden Zinkstaub und widersteht der Einwirkung von Natriumamalgam und dergl. Andererseits giebt das Phlorchinyll, mit überschüssiger, concentrirter Salpetersäure mehrere Stunden gekocht, ein rothes Nitroderivat; die Einwirkung von Brom sowohl in Lösungsmitteln als in Substanz selbst führt zur Bildung von Additions- und Substitutionsproducten, mit Dimethylsulfat giebt es lose Additionsproducte, welche, mit Kalilauge gekocht, das Phlorchinyll regeneriren u. s. w.

Der Körper ist ein Ringhomologon des von Pictet und Barbier<sup>1)</sup> beschriebenen Phenotripyridins:



Lwów, Januar 1906. Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

#### 64. W. Borsche und W. Lange: Ueber Hexahydro-thiophenol [*R*-Hexyl-mercaptan].

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

Eing. am 22. Jan. 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Hexahydrobenzol-sulfochlorid [I] lässt sich, wie wir bereits neulich bei der Beschreibung dieser Verbindung kurz erwähnten<sup>2)</sup>, durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure leicht in Hexahydro-thiophenol [II], den einfachsten Vertreter der bisher noch unbekanntenen hydroaromatischen Mercaptane, überführen.



Wir haben diesen interessanten Körper inzwischen auch noch auf andere Weise gewonnen und etwas eingehender untersucht, und möchten heute Näheres über unsere diesbezüglichen Beobachtungen berichten, die, wie vorgreifend bemerkt sei, eine weitgehende Uebereinstimmung seines chemischen Charakters mit dem der aliphatischen Mercaptane ergeben haben.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 13, 29 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 2766 [1905].

*R*-Hexyl-mercaptan aus Hexahydrobenzol-sulfochlorid.

Um das Hexahydrobenzolsulfochlorid zu Hexahydrothiophenol zu reduciren, liessen wir das aus 10 g hexahydrobenzolsulfosaurem Kalium durch Phosphorpentachlorid erhaltene Rohproduct langsam in eine auf dem Wasserbade erwärmte Mischung von 20 g Zinngranalien und 40 g rauchender Salzsäure eintropfen. Als alles eingelaufen war, wurde noch eine halbe Stunde erhitzt und dann Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch geleitet. Das Mercaptan ging als farbloses, stark lichtbrechendes Oel von durchdringendem Mercaptangeruch mit ihm über, wurde mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und, nach dem Abtreiben des Aethers, bei gewöhnlichem Druck rectificirt. Es siedet bei 158–160°, ist leichter als Wasser und wurde nach zweimaligem Fractioniren mit folgendem Resultat analysirt:

0.1506 g Subst.: 0.3532 g CO<sub>2</sub>, 0.1506 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 61.99, H 10.41.

Gef. » 61.75, » 10.80.

Die Ausbeute daran betrug 2–2.5 g (40–50 pCt. der theoretischen). Daneben war eine kleine Menge eines schwerer flüchtigen Oeles entstanden, das wir vorläufig nicht näher untersucht haben. Es blieb beim Abblasen des Mercaptans im Destillationsgefäss zurück.

*R*-Hexyl-mercaptan aus *R*-Hexyl-bromid und Kalium-sulphydrat.

Die verhältnissmässig geringe Ausbeute an Mercaptan, die wir auf dem eben beschriebenen Wege erhielten, veranlasste uns, seine Darstellung auch noch auf andere Weise zu versuchen, und zwar zunächst, indem wir *R*-Hexyl-bromid, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br, mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulphydrat reagiren liessen:

16.3 g Bromid wurden mit einer Lösung von 5.6 g Kaliumhydroxyd in 60 ccm Alkohol, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, drei Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, alsdann mit absteigendem Kühler abdestillirt. Der erste Theil des Destillates trennte sich in zwei Schichten, Alkohol (Sdp. 83.4°, spec. Gewicht 0.794) und Cyclohexen (Sdp. 83–84°, spec. Gewicht 0.809). Dann ging eine homogene Flüssigkeit über, aus der sich auf Zusatz von Wasser ein farbloses, schweres Oel abschied. Die im Kolben zurückbleibenden flüssigen Reactionsproducte endlich wurden mit Wasserdampf übergetrieben, zusammen mit dem aus dem alkoholischen Destillat ausgefallten Oel mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernung des Aethers fractionirt, wobei das meiste (ca. 2 g) zwischen 150° und 160° überging. Es roch intensiv nach *R*-Hexyl-mercaptan (Sdp. 158–160°), bestand jedoch, wie

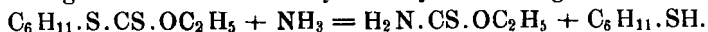
sein Verhalten gegen eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid lehrte, zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus unverändertem *R*-Hexylbromid (Sdp. 162° — 163°).

Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials war unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen durch Bromwasserstoffabspaltung in *R*-Hexen übergeführt worden, das im Scheidetrichter von gleichzeitig übergegangenem Alkohol getrennt, getrocknet, rectificirt und mit Hülfe seines Nitrosats (aus Chloroform + Methylalkohol farblose Krystallnadeln, Schmp. 150° unter Zersetzung)<sup>1)</sup> identificirt wurde.

Noch glatter als die Bromverbindung wird Jod-*R*-hexan durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung in *R*-Hexen verwandelt, nur ganz minimale Quantitäten Mercaptan entstehen nebenbei. Chlor-*R*-hexen ist widerstandsfähiger, es wurde nach zweistündigem Kochen etwa zur Hälfte unverändert zurückgewonnen, aus dem Rest war neben anderen Producten, wie sich ausser durch den Geruch auch durch Quecksilberchloridlösung nachweisen liess, auch etwas *R*-Hexylsulfhydrat entstanden.

#### *R*-Hexyl-mercaptan aus *R*-Hexyl-bromid und Kalium-xanthogenat.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, wird bei der Reaction zwischen *R*-Hexylhalogeniden und Kaliumsulfhydrat die Mercaptanbildung sehr beeinträchtigt dadurch, dass das Kaliumsulfhydrat hauptsächlich als Alkali, d. h. halogenwasserstoffabspaltend, wirkt. Wir haben diese Schwierigkeit zu überwinden gesucht, indem wir es nach dem Vorgange von Salomon<sup>2)</sup> durch Kaliumxanthogenat ersetzten und das resultierende *R*-Hexyl-xanthogenat durch Ammoniak in Xanthogenamid und *R*-Hexylsulfhydrat zerlegten:



In der That lässt sich auf diese Weise leicht reines *R*-Hexyl-mercaptan aus *R*-Hexylbromid gewinnen, die Ausbeute daran ist jedoch so gering, dass das Verfahren der Darstellung des Mercaptans aus dem Sulfochlorid kaum überlegen ist.

Zur Durchführung des Versuches wurden 32.6 g Bromid einige Stunden lang mit einer Lösung von 32 g Kaliumxanthogenat in 200 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt. Als die Bromkaliumabscheidung beendet schien, wurde das Reactionsproduct durch Destillation vom Alkohol befreit und dann mit Wasserdampf behandelt. Dadurch wurde es in zwei Theile zerlegt, ein langsam übergehendes, schweres, gelbliches Oel, und einen nichtflüchtigen, gelben Körper, der beim Erkalten krystallinisch erstarrte.

<sup>1)</sup> v. Baeyer, Ann. d. Chem. 278, 109 [1894].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 8, 115 [1874].

Der abdestillirte Alkohol schied beim Verdünnen mit Wasser ein farbloses Oel aus, aus dem sich durch fractionirte Destillation etwas unangegriffenes *R*-Hexylbromid (ca. 2 g) zurückgewinnen liess.

Das mit Wasserdampf übertriebene Hauptproduct der Reaction wurde nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Es kochte, bei einem Druck von 16 mm, bei 150—153°, und erwies sich als das erwartete *R*-Hexyl-xanthogenat (Ausbeute 7.5 g).

0.1974 g Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.1401 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>OS<sub>2</sub>. Ber. C 52.88, H 7.89.

Gef. » 52.02, » 7.94.

Die Gesammtmenge wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und, unter Kühlung, durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas zerlegt. Das gebildete Mercaptan wurde durch Dampfdestillation isolirt; es erwies sich nach der Rectification in allen seinen Eigenschaften mit dem aus dem Sulfochlorid gewonnenen Präparat identisch. Ausbeute 2.5 g.

0.2604 g Sbst.: 0.5871 g CO<sub>2</sub>, 0.2343 g H<sub>2</sub>O. — 0.1742 g Sbst.: 0.3494 g SO<sub>4</sub>Bn.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>S. Ber. C 61.99, H 10.41, S 27.60.

Gef. » 61.48, » 10.07, » 27.54.

Von dem mit Wasserdampf nichtflüchtigen, gelben Körper hatten wir bei unserem Versuch etwa 2 g erhalten. Er war unlöslich in Wasser, wurde aber von heissem Alkohol und von Aether leicht aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung schied er sich beim Erkalten in schönen, gelben Nadeln ab, die bei 75—76° schmolzen und die Zusammensetzung des Trithiokohlensäure-di-*R*-hexylesters, CS(S.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>, hatten.

0.1760 g Sbst.: 0.3653 g CO<sub>2</sub>, 0.1308 g H<sub>2</sub>O. — 0.1632 g Sbst.: 0.4135 g BaSO<sub>4</sub>.

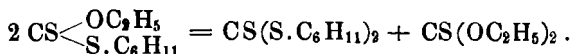
C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 56.86, H 8.08, S 35.06.

Gef. » 56.61, » 8.31, » 34.79.

Es liess sich leicht beweisen, dass dieser Körper in der That vorlag. Wir erhielten nämlich eine mit der von uns analysirten in ihren Eigenschaften völlig übereinstimmende Substanz, als wir eine Lösung von 10 g Kaliumsulfocarbonat, CS<sub>3</sub>K<sub>2</sub>, in 40 ccm 75-procentigem Alkohol einen Tag lang mit 16.3 g *R*-Hexylbromid erhitzen und den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheil des Reactionsproductes aus Alkohol umkrystallisirten.

Die Bildung des Esters C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub> bei der Einwirkung von *R*-Hexylbromid auf Kaliumxanthogenat erfolgt vermuthlich unter gleichzeitiger Entstehung von Thionkohlensäureäthylester, indem zwei

Moleküle *R*-Hexylxanthogenat im Sinne nachstehender Gleichung mit einander reagieren:



Eine ähnliche Reaction wurde vor kurzem von Biilmann beschrieben<sup>1)</sup>. Biilmann fand, dass die von ihm untersuchte Xanthogenatessigsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , in Form ihrer Alkalisalze in wässriger Lösung erhitzt, leicht in die unserem Trithiokohlensäureester analoge Trithiocarbonatessigsäure,  $\text{CS}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ , verwandelt wird. Die eingehendere Beschreibung dieser Verbindung steht noch aus, doch giebt Biilmann an, dass sie weit schwieriger als Xanthogenatessigsäure durch Ammoniak gespalten wird. Ein Gleiches beobachteten auch wir an unserem Ester. Es gelang uns weder bei Zimmertemperatur, noch auch in der Wärme, ihn durch alkoholisches Ammoniak in Thioharnstoff und *R*-Hexylmercaptan zu zerlegen.

Von den Derivaten des Hexahydrothiophenols haben wir oben bereits die Quecksilberverbindung erwähnt, als geeignetstes Mittel, geringe Mengen davon abzuscheiden. Sie fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine alkoholische Lösung des Mercaptans mit alkoholischer Sublimatlösung vermischt, ist im Schwefelsäurebade unschmelzbar, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S} \cdot \text{Hg} \text{Cl}$  entsprechend zusammengesetzt.

0.4079 g Sbst.: 0.3023 g  $\text{CO}_2$ , 0.1216 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2112 g Sbst.: 0.1401 g  $\text{BaO}_4\text{S}$ , 0.0843 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClSHg}$ . Ber. C 20.52, H 3.16, S 9.14, Cl 10.10.

Gef. » 20.21, » 3.33, » 9.10, » 9.87.

Weiter haben wir aus dem *R*-Hexylmercaptan gewonnen:

Methyl-*R*-hexyl-sulfid,  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . Eine Lösung von 0.8 g Natrium in 15 ccm absolutem Alkohol wurde mit 4 g *R*-Hexylsulfhydrat versetzt, das auskrystallisirende Natriummercaptid durch Alkoholzusatz wieder in Lösung gebracht und dann 4.8 g Jodmethyl zutropft. Die Umsetzung trat sogleich unter ziemlicher Wärmeentwicklung ein. Sie wurde durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand durch Wasser von Natriumjodid befreit, mit Aether aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

Methyl-*R*-hexylsulfid siedet unter gewöhnlichem Druck bei 179—180°; es bildet ein farbloses, leicht bewegliches Oel und besitzt einen höchst widerwärtigen Geruch. Ausbeute 2.6 g.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 339, 355 [1905].

0.1486 g Sbst.: 0.2674 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>S. Ber. S 24.63. Gef. S 24.71.

Dimethyl-*R*-hexyl-sulfoniumjodid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.J. Wenn man Methyl-*R*-hexylsulfid [2.4 g] mit Jodmethyl [3 g] und Wasser [5 ccm] auf dem Wasserbade erhitzt, erhält man bald eine homogene Lösung von Sulfoniumjodid. Sie wurde bis zu beginnender Krystallisation eingeengt und dann im Exsiccator erkalten gelassen. Dabei schied sich allmählich das Additionsproduct in farblosen Krystallspießen ab, die bei 102° schmolzen, beim Stehen an der Luft rasch Feuchtigkeit anzogen, und zerflossen und sich äusserst leicht in Methyl- und Aethyl-Alkohol, dagegen nur schwer in Aether lösten. Zur Analyse wurden sie auf Thon abgepresst und durch Waschen mit Aether möglichst von öligen Verunreinigungen befreit.

0.1420 g Sbst.: 0.1228 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>SJ. Ber. J 46.63. Gef. J 46.72.

Eine wässrige Lösung des Sulfoniumjodids setzte sich mit frisch-gefälltem Silberoxyd leicht unter Jodsilber-Bildung um. Das stark alkalisch reagirende Filtrat davon lieferte, eingeengt und im Exsiccator aufbewahrt, Dimethyl-*R*-hexylsulfoniumhydroxyd, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH, in farblosen, ausserordentlich hygroskopischen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei etwa 80° gefunden wurde. Durch Salzsäure wurde es in das ebenfalls sehr zerfliessliche Chlorid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>.S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Cl [farblose Krystalle, Schmp. ca. 90°] übergeführt. Aus diesem wurde durch Platinchloridlösung das Chloroplatinat dargestellt, das aus heissem Wasser in hellziegelrothen Nadelchen [Schmp. 136°] sich abschied und den von der Formel [(C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>).S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> geforderten Platingehalt besass.

0.1583 g Sbst.: 0.0440 g Pt.:

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. Pt 27.91. Gef. Pt 27.80.

## 65. M. Siegfried: Ueber die Abscheidung von Amidosäuren.

[Aus der chem. Abtheilung des physiol. Instituts Leipzig.]

(Eingegangen am 29. Januar 1906.)

Amidosäuren bilden in wässriger Lösung bei Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien mit Kohlensäure Salze von Carbaminosäuren<sup>1)</sup>. Die Schwerlöslichkeit solcher Erdalkalisalze in Wasser bezw. verdünntem Alkohol und die Möglichkeit, aus diesen Salzen leicht und glatt die Amidosäuren zu gewinnen, gestattet die Abscheidung von Amidosäuren, Peptonen, Albumosen und Eiweisskörpern ans ihren

<sup>1)</sup> M. Siegfried, Zeitschr. für physiol. Chem. 44, 85; 46, 401.