

0.0739 g Subst. Gesamtgewicht der Lösung 3.8970 g. Spezifisches Gewicht 1.024. Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 4.07° nach links Mithin: $[\alpha]_D^{20} = -209.6^\circ (\pm 1^\circ)$.

Bei einem Präparat, das von einer anderen Operation herstammte, war das Drehungsvermögen zwar etwas geringer, aber im gleichen Sinne.

Vergleicht man die obige Zahl mit dem Drehungsvermögen, welches für die reinsten Proben von Cystin aus Proteinen von Mörrner¹⁾ gefunden wurde (−223 bis −224.3°), so ist zwar ein kleiner Unterschied vorhanden, der auf eine geringe Racemisation hindeutet, aber für das Endresultat hat das ebenso wenig Bedeutung, wie die ziemlich schlechte Ausbeute an Cystin, die für das reine Präparat nicht über 25 % der Theorie hinausgeht.

Auch in anderen Eigenschaften haben wir zwischen unserem synthetischen Produkt und dem natürlichen Cystin aus Roßhaar gute Übereinstimmung gefunden. Über die Krystallform des natürlichen Cystins differieren die Angaben. Von den meisten Beobachtern werden zwar kleine, aber hübsch ausgebildete, sechsseitige Täfelchen als charakteristisch angeführt. Wir haben sie auch mit unserem Produkt leicht erhalten, als wir auf Grund einer Beobachtung, die Hr. Dr. Gerngroß im hiesigen Institut machte, das salzsaure Salz in wenig kaltem Wasser lösten. Nach einiger Zeit scheidet sich dann freies Cystin in sechsseitigen Tafeln ab.

Wir haben aber auch mit unserem synthetischen Produkt ganz andere Formen erhalten z. B. aus der mit Essigsäure versetzten ammoniakalischen Lösung mikroskopische, kurze, scheinbar rechteckige Prismen oder auch flächenreichere Krystalle.

160. Th. Zincke und Fr. Schwabe: Über 1,4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxy-dihydrobenzol.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

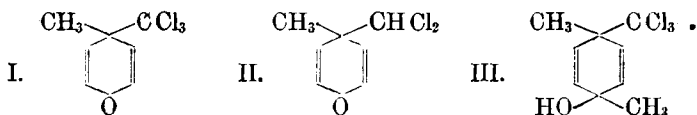
(Eingeg. am 26. Februar 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von *p*-Kresol und Tetrachlorkohlenstoff haben Zincke und Suhl in guter Ausbeute eine Verbindung $C_8H_7Cl_3O$ erhalten²⁾, welche sie als ein Ketoderivat des Dihydrobenzols auffassen und

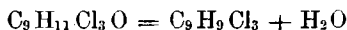
¹⁾ Ztschr. für physiol. Chem. **28**, 604 [1899] und **34**, 207 [1901].

²⁾ Diese Berichte **39**, 4148 [1906].

durch die Formel I ausdrücken. Die Verbindung steht hiernach in nächster Beziehung zu dem von Auwers¹⁾ aus Chloroform und *p*-Kresol dargestellten Ketoderivat (Formel II).

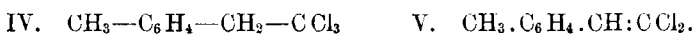


Wie unsere Versuche zeigen, liegt in der Verbindung $C_8H_7Cl_3O$ tatsächlich ein höheres Chlorderivat des von Auwers erhaltenen Ketons vor. Behandelt man sie nach Grignard mit Jodmethyl und Magnesium, so entsteht ein Carbinol, dem ohne Frage die Formel III zukommt. Dieses Carbinol gleicht ganz dem von Auwers aus der Verbindung II dargestellten; es tritt ebenfalls in zwei Modifikationen auf und zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Wasser. Die Zersetzung erfolgt manchmal rasch, oft schon nach wenig Stunden, sie verläuft unter starker Wärmeentwicklung und bei größeren Mengen unter heftigem Aufkochen. Die entstehende Verbindung ist anfangs flüssig, erstarrt aber in der Regel bald; sie entspricht der Formel $C_9H_9Cl_3$, ist also nach der Gleichung

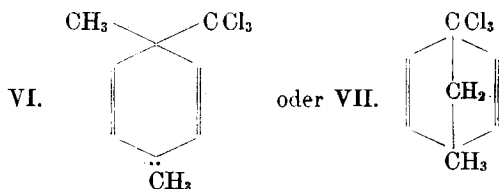


entstanden.

Durch Oxydation mit Chromsäure gibt sie Terephthalsäure, beim Behandeln mit alkoholischem Kali spaltet sich Salzsäure ab, und sie geht in $C_9H_8Cl_2$ über. Hiernach muß die Verbindung der Formel IV entsprechen und die durch Abspaltung von Salzsäure entstandene der Formel V.



Über den Verlauf der freiwilligen Zersetzung des Carbinols (III) geben unsere Beobachtungen keinen Aufschluß, die Reaktion spielt sich so rasch ab, daß etwaige Zwischenprodukte:

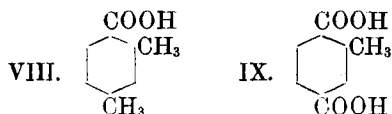


bis jetzt nicht zu fassen waren.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1861, 3902 [1903]; Ann. d. Chem. **352**, 273.

Auwers¹⁾ hat dagegen derartige labile Verbindungen erhalten und genauer untersucht; nach seinen Beobachtungen müßte in unserem Falle Verbindung VI als Zwischenprodukt entstehen.

Auch gegen Schwefelsäure verhielt sich das Carbinol (III) wie die entsprechende, von Auwers dargestellte Verbindung; an Stelle des Aldehyds entsteht die zugehörige einbasische Säure. Nach Versuchen von Nassauer kommt ihr die Formel VIII zu; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in die Dicarbonsäure IX über²⁾.

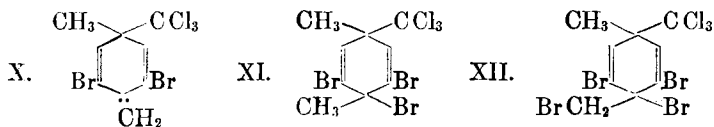


Die Verbindung IV wird dagegen durch Schwefelsäure nicht in eine Säure übergeführt.

Sehr eigenartige Beobachtungen haben wir dann noch bei der Einwirkung von Brom auf das Carbinol (III) gemacht. Je nach den Bedingungen entsteht ein Di-, Tri- oder Tetrabromderivat:



Durch Abspaltung von Bromwasserstoff kann das Tribromderivat in das Dibromderivat übergeführt werden, ebenso das Tetrabromderivat durch Abspaltung von Brom. Diese Derivate dürften daher wohl Additionsprodukte des Dibromderivats sein, und dieses könnte sich von dem bis jetzt nicht isolierten Zwischenprodukt ableiten. Die Formeln X, XI und XII drücken diese Beziehungen aus; ihre Richtigkeit hat aber noch nicht erwiesen werden können.



Experimenteller Teil.

1.4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxy-dihydrobenzol (Formel III).

Zur Darstellung wird eine Lösung von 20 g der Ketoverbindung I in 200 ccm Äther unter gutem Umschütteln einer Magnesiumjod-

¹⁾ Auwers, Ann. d. Chem. **352**, 219.

²⁾ Auch das dem Methylcarbinol (III) entsprechende Phenylderivat geht nach den Untersuchungen von Nassauer leicht in eine Säure über; im Gegensatz zu der Methylverbindung ist es aber sehr beständig. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

methylösung zugefügt, die man aus 30 g Methyljodid, 60 ccm Äther und 5 g Magnesium bereitet. Man gießt dann in Eiswasser, säuert mit Essigsäure an, äthert wiederholt aus, schüttelt die ätherische Lösung mit etwas Bisulfidlösung, dann mit Soda und Wasser und trocknet schließlich mit Natriumsulfat. Beim Abdunsten des Äthers im trocknen Luftstrom hinterbleibt das Carbinol als krystalline Masse. Die Ausbeute beträgt 80—90 % der berechneten.

So dargestellt, bildet das Carbinol nach dem Abpressen weiße Blättchen, welche zwischen 50° und 60° schmelzen. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man es in kleinen Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 131—132°, die wahrscheinlich eine stereoisomere Form des niedriger schmelzenden Produkts darstellen. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer nur in Benzin. In Alkali ist es unlöslich.

0.1016 g Sbst.: 0.1657 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 0.1750 g AgCl.

C₉H₁₁Cl₃. Ber. C 44.73, H 4.59, Cl 44.05.
Gef. » 44.48, » 5.09, » 44.07.

Das Carbinol ist nicht haltbar. Es geht unter beträchtlicher Erwärmung mehr oder minder rasch in das unten beschriebene Benzolderivat über; diese Umwandlung trat auch bei 0° ein, ohne daß ein Zwischenprodukt zu isolieren war. Gegen methylalkoholisches Kali ist das Carbinol beständig; konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Umwandlung der CCl₃-Gruppe in Carboxyl unter Umlagerung in ein Benzolderivat, wie in der Einleitung ausgeführt worden ist

Einwirkung von Brom auf das Carbinol.

Es entstehen drei verschiedene Bromderivate, deren Konstitution noch nicht sicher festgestellt ist (siehe Einleitung).

Dibromderivat, C₉H₇Cl₃Br₂ (X?). Eine Lösung von 10 g Carbinol in 30 ccm Chloroform wird mit 15 g Brom versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, die nach dem Abdunsten erhaltene feste Masse auf Ton gestrichen und aus Methylalkohol krystallisiert.

Die Dibromverbindung bildet dünne weiße Blättchen vom Schmp. 90—91°, die in den meisten Lösungsmitteln leicht, nur in Alkohol etwas schwerer löslich sind.

0.2155 g Sbst.: 0.2228 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 0.3007 g AgCl + AgBr und diese 0.2674 g AgCl.

C₉H₇Cl₃Br₂. Ber. C 28.32, H 1.85, Cl 27.89, Br 41.94.
Gef. » 28.20, » 2.18, » 27.79, » 41.89.

Das Dibromderivat bleibt auch bei längerem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unverändert. Gegen alkoholisches Kali ist es auch in der Wärme recht beständig.

Tribromderivat, $C_9H_5Cl_3Br_3$ (XI?). 10 g Carbinol werden in 30 ccm Chloroform gelöst und 15 g Brom langsam unter Kühlung eingetropft. Nach kurzem Stehen dunstet man in der Kälte ab, streicht den Rückstand auf Ton und krystallisiert aus Benzin um.

Die so erhaltenen, feinen, weißen Nadelchen schmelzen unter Zersetzung bei 106—107° und sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Benzin und Petroläther, leicht löslich.

0.1721 g Sbst.: 0.1493 g CO_2 , 0.0332 g H_2O . — 0.1349 g Sbst.: 0.2922 g AgBr + AgCl.

$C_9H_5Cl_3Br_3$. Ber. C 23.36, H 1.74, Cl 23.01, Br 51.89.
Gef. » 23.66, » 2.16, » 23.17, » 52.27.

Erwärmt man die Tribromverbindung im Schwefelsäurebade kurze Zeit einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Bromwasserstoffabspaltung in die Dibromverbindung über.

Tetrabromderivat, $C_9H_7Cl_3Br_4$ (XII?). 10 g Carbinol werden in 30 ccm Chloroform gelöst und langsam 30 g Brom eingetragen. Nach fünfstündigem Stehen ist die Tetrabromverbindung in kleinen farblosen Nadelchen vollständig ausgefallen; durch mehrmaliges Ausziehen des auf Ton getrockneten Produkts mit Äther wird sie gereinigt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 133° und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich.

0.2672 g Sbst.: 0.1976 g CO_2 , 0.0357 g H_2O — 0.2054 g Sbst.: 0.4491 g AgCl + AgBr und diese 0.3817 g AgCl.

$C_9H_7Cl_3Br_4$. Ber. C 19.95, H 1.31, Cl 19.64, Br 59.09.
Gef. » 20.16, » 1.49, » 19.83, » 59.03.

Beim Schmelzen, sowie beim Kochen mit Benzol liefert die Tetrabromverbindung unter Abspaltung von Brom das Dibromderivat. Schneller verläuft diese Reaktion bei Einwirkung von Zinnchlorür. Durch Bromierung der Di- oder Tribromverbindung wurde sie nicht erhalten.

1-Methyl-4 (β -Trichloräthyl)-benzol (Formel IV).

Man läßt das Carbinol längere Zeit bei 0° stehen; es zerfließt langsam zu einem gelben Öl, das schließlich erstarrt, auf Ton getrocknet und aus wenig Methylalkohol krystallisiert wird. Feine Blättchen vom Schmp. 31—33°, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1677 g Sbst.: 0.2984 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1703 g Sbst.: 0.3251 g AgCl.

$C_9H_9Cl_2$. Ber. C 48.34, H 4.06, Cl 47.60.
Gef. » 48.61, » 4.21, » 47.20.

Erwärmt man das Chlorid vorsichtig im Schwefelsäurebad, so steigt seine Temperatur nicht über die des Bades. Bei der Oxydation

mit Chromsäuregemisch entsteht Terephthalsäure, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali β -Dichlormethyl-styrol (V).

1-Methyl-4 (β -Dichlorvinyl)-benzol (Formel V).

4 g des Trichlorids werden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, 7 ccm 33-prozentiger Kalilauge zugefügt und die Mischung kurz am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt, mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Tierkohle geschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdunsten hinterbleibt ein fester, anisartig riechender Körper, der aus Methylalkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 40—41° krystallisiert. Er ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und in Benzin.

0.1410 g Sbst.: 0.2974 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 0.2269 g AgCl.

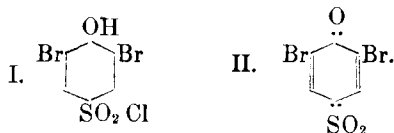
C₉H₈Cl₂. Ber. C 57.76, H 4.32, Cl 37.92.
Gef. » 57.53, » 4.20, » 38.16.

161. Th. Zincke und R. Brune: Über chinoido Sulfoverbindungen.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 26. Februar 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Das 2,6-Dibromphenol-4-sulfonsäurechlorid (I) zeigt, wie schon erwähnt worden ist¹⁾, ein den Pseudohalogeniden ähnliches Verhalten. Wird es in Acetonlösung mit Soda- oder Natriumacetatlösung versetzt, so tritt Abspaltung von Salzsäure ein, und die Lösung färbt sich intensiv gelb. Unserer Meinung nach bildet sich hierbei eine chinoido Verbindung, der Formel II entsprechend:



Eine Isolierung der gelben, chinoiden Verbindung ist bis jetzt nicht gelungen; die Lösung wird bald farblos und scheidet einen weißen, krystallinischen Körper aus, dessen Zusammensetzung der obigen Formel entspricht.

¹⁾ Diese Berichte 40, 3040 [1907].