

0.5 g der Verbindung werden in etwa 10 ccm absolutem Äther gelöst und nach und nach mit 0.6 g Phosphorpentachlorid versetzt. Darauf wird der Äther abgetrieben und der Rückstand mit Eis verrieben. Dieser verwandelt sich dabei in einen festen, krystallinischen Körper, der aus kochendem Wasser in Nadeln vom Schmp. 214° erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 0.35 g. Durch direkten Vergleich mit Benzoyl-harnstoff wurde die Identität der beiden Produkte erwiesen.

323. H. Körner:

Über einige Derivate der Dithiocarbamino-essigsäure.

(Eingegangen am 16. Mai 1908.)

Vorliegende Untersuchung, die auf Anregung des Hrn. Prof. J. H. Lovén unternommen wurde, soll als Teil einer Arbeit über Addition von Schwefelkohlenstoff an Aminosäuren gelten. Wie man schon lange weiß, addieren sich Ammoniak und Schwefelkohlenstoff zu dithiocarbaminsaurem Ammonium, und substituiertes Ammoniak gibt gleicherweise Derivate der Dithiocarbaminsäure. Unter diesen Derivaten ist die von E. Fischer¹⁾ dargestellte Verbindung



zu erwähnen, welche er direkt aus Glykokollester und Schwefelkohlenstoff bekommen hat. Diese scheint, soweit mir bekannt, die einzige bisher dargestellte Verbindung der Dithiocarbamino-essigsäure, $\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSH}$, zu sein. Salze des entsprechenden Additionsproduktes zwischen Kohlensäure und Glykokoll, $\text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sind von Siegfried und Neumann²⁾ dargestellt worden.

Die freie Dithiocarbamino-essigsäure (Dithiocarbamino-äthansäure) oder Glykokoll-*N*-dithiocarbonsäure ist nicht beständig, sondern zerfällt unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff. Dagegen läßt sich ihr Kaliumsalz in folgender Weise leicht darstellen. 22.3 g ($\frac{1}{3}$ Mol.) salzsaures Glykokoll, in 20 ccm Wasser gelöst, wird mit einer Lösung von 35 g (etwas mehr als $\frac{3}{5}$ Mol.) Kaliumhydroxyd in 30 ccm Wasser unter gleichzeitiger Kühlung mit kaltem Wasser versetzt. Dabei krystallisiert etwas Chlorkalium aus. Die alkalische Lösung wird dann so lange mit 15.2 g ($\frac{1}{3}$ Mol.) Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bis der letztere größtenteils gelöst ist. Nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids wird die Lösung von eventuell zurückbleibendem

¹⁾ Diese Berichte **34**, 439 [1901].

²⁾ Ztschr. für physiol. Chem. **44**, 85; **46**, 402; **54**, 423, 437.

Schwefelkohlenstoff im Scheidetrichter getrennt. Der Verlauf der Reaktion ist also:



In diesem Kaliumsalz läßt sich das an Schwefel gebundene Kaliumatom leicht gegen Alkoholradikale, sowie auch gegen Säurereste vom Typus $\text{KOO} \cdot \text{CH}_2$, austauschen. Die beim Ansäuern der Lösung entstandenen ein- oder zweibasischen Säuren sind gut krystallisierende und sehr beständige Substanzen.

I. Dithiocarbamino-äthansäure-*S*-Äthylester oder Äthyl-dithiocarbamino-essigsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CSSC}_2\text{H}_5$.

Um diese Säure zu bekommen, schüttelt man eine Lösung von $\frac{1}{5}$ Mol. $\text{KOO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2\text{K}$, dargestellt wie oben erwähnt, mit $\frac{1}{5}$ Mol. Bromäthyl, bis das letztere gelöst ist. Ein möglicherweise zurückgebliebener Rest wird abgetrennt. Beim Ansäuern der Lösung mit Chlorwasserstoffsäure krystallisieren kleine weiße Nadeln aus. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisiert. Schöne weiße, flache Prismen. Schmp. 123—124°. In Alkohol und Äther leicht löslich. Löslichkeit in Wasser von 25°, durch Titrieren mit Baryt bestimmt, 0.0816-*n*.

Kohlenstoff und Wasserstoff wie gewöhnlich, Stickstoff nach Kjeldahl und Schwefel durch Verbrennung nach Klason bestimmt.

0.1511 g Sbst.: 0.1855 g CO_2 , 0.0776 g H_2O . — 0.1689 g Sbst.: 0.4399 g BaSO_4 . — 0.2043 g Sbst.: 11.54 ccm 0.0975-*n*. Säure.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NS}_2$. Ber. C 33.48, H 5.06, N 7.83, S 35.78.
Gef. » 33.48, » 5.74, » 7.73, » 35.76.

Äquivalentgewicht durch Titrieren mit 0.1068-*n*. Baryt: 0.1815 g Sbst.: 9.46 ccm. — 0.1697 g Sbst.: 8.90 ccm.

Ber. 179.23. Gef. 179.6, 178.4.

Molekulargewicht: Äther als Lösungsmittel. — 0.1386 g Sbst.: 0.138° Sdp.-Erh. — 0.2123 g Sbst.: 0.215° Sdp.-Erh.

Ber. 179.23. Gef. 193.4, 190.2.

Der *O*-Äthylester (Dithiocarbamino-äthansäure-*O*, *S*-di-äthylester) wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von 5 g der Säure in 15 ccm wasserfreiem Alkohol dargestellt. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiert der Ester aus; er kann auch mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Glänzend weiße, zentimeterlange Nadeln. In Alkohol sehr leicht löslich. Schmp. 72°.

0.1128 g Sbst.: 0.2508 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}_2$. Ber. S 30.94. Gef. S 30.60.

Den *O*-Methylester (Dithiocarbamino-äthansäure-*O*-Methyl-*S*-Äthylester) erhält man in analoger Weise wie den vorigen aus der Säure

und Methylalkohol. Er ist dem Äthylester sehr ähnlich, aber noch löslicher in Alkohol. Schmp. 75°.

0.1084 g Sbst.: 0.2617 g BaSO₄.

C₆H₁₁O₂NS₂. Ber. S 33.18. Gef. S 33.15.

II.

Außerdem sind folgende Säuren desselben Typus dargestellt; sie werden in einer späteren Mitteilung beschrieben werden: HOOC.CH₂.NH.CSSCH₃, HOOC.CH₂.NH.CSSC₃H₇ und HOOC.CH₂.NH.CSSC₄H₉.

III. Dithiocarbamino-äthansäure-S-äthylsäure, HOOC.CH₂.NH.CS.S.CH₂.COOH.

Wird durch Umsatz zwischen KOOC.CH₂.NH.CSSK und Kaliummonochloracetat dargestellt. Beim Ansäuern der Lösung fällt die Säure in schwach gelb gefärbten Prismen aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser kann man sie in weißen Prismen erhalten, doch sind die Krystalle gewöhnlich etwas gelb gefärbt. Beim Erhitzen der Säure auf ca. 80° tritt Zersetzung ein, erst bei ca. 120° ist alles geschmolzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

0.1774 g Sbst.: 0.1860 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.2539 g Sbst.: 0.5677 g BaSO₄. — 0.1849 g Sbst.: 8.91 ccm 0.0975-n. Säure.

C₅H₇O₄NS₂. Ber. C 28.68, H 3.37, S 30.65, N 6.71.

Gef. » 28.60, » 3.65, » 30.70, » 6.60.

Bei Versuchen, das Äquivalentgewicht der Säure durch Titrieren mit Baryt und Phenolphthalein als Indicator zu bestimmen, hat es sich gezeigt, daß bei schnellem Titrieren die Säure sich fast wie einbasisch verhält, indem anfangs nur etwas mehr als ein Äquivalent Alkali verbraucht wird. Nach einer Weile verschwindet aber die rote Farbe der Lösung, und es muß noch ein Äquivalent Alkali zugesetzt werden, ehe die rote Farbe bestehen bleibt. Die Reaktion geht verhältnismäßig langsam mit einer wahrscheinlich meßbaren Geschwindigkeit vor sich. Mit diesen Bestimmungen bin ich noch beschäftigt.

1. Bei schnellem Titrieren: 0.2474 g Sbst.: 11.83 ccm 0.10682-n. Baryt.

2. Bei vollständigem Neutralisieren: 0.1792 g Sbst.: 26.33 ccm 0,06588-n. Baryt.

Äquiv.-Gew.: 1. Gef. 195.8. Ber. 209.2.

» 2. » 103.3. » $\frac{209.2}{2} = 104.6$.

1. Äther	10.875 g,	0.1410 g Sbst.:	0.069°	Sdp.-Erh.;	Mol.-Gew.	Gef.	396.5.
		0.2359 »	» : 0.116°	» ;	»	»	394.6.
		0.3310 »	» : 0.171°	» ;	»	»	375.6.
2. Äther	10.966 g,	0.1317 »	» : 0.062°	» ;	»	»	408.7.
		0.2765 »	» : 0.140°	» ;	»	»	380.0.
		0.4352 »	» : 0.228°	» ;	»	»	367.3.

Die Säure ist also in der Ätherlösung polymerisiert. Die Löslichkeit in Wasser von 25° ist in der Weise bestimmt worden, daß ein abgemessenes Volumen der Lösung mit Alkali (Phenolphthalein als Indicator) bis zum Farbenumschlag versetzt und darauf eine ebenso große Menge Alkali zugefügt wurde, worauf die Lösung in geschlossenem Gefäß bis zum nächsten Tage stehen blieb; dann wurde mit Säure zurücktitriert. Löslichkeit ca. 0.05-n.

Beim Erhitzen der Säure bis auf etwa 100° oder bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure gibt sie ein Molekül Wasser ab und geht in die unten beschriebene Rhodanin-essigsäure über.

0.3641 g Sbst. verloren 0.0314 g.

Gew.-Verlust 8.62. Ber. für 1 Mol. H₂O 8.61.

Auch bei der Krystallisation aus absolutem Alkohol wird ein Molekül Wasser abgegeben, und man erhält

IV. Rhodanin-essigsäure, μ, β -Thio-keto-thiazolidino-essigsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} - \text{CS} \begin{matrix} \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{matrix} \text{S}$.

Gelbe Krystallnadeln. Schmp. 148°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

0.1750 g Sbst.: 0.4312 g BaSO₄. — 0.2128 g Sbst.: 11.22 ccm 0.0975-n. Säure.

C₅H₅O₃NS₂. Ber. S 33.54, N 7.34.

Gef. » 33.83, » 7.22.

Beim Titrieren verhält sich diese Säure wie die vorige:

1. Bei schnellem Titrieren: 0.1759 g Sbst.: 14.25 ccm 0.06585-n. Baryt.
2. Bei vollständigem Neutralisieren: 0.1648 » » : 26.24 » 0.06585-n. »

Äquiv.-Gew.: 1. Gef. 187.4. Ber. 191.2.

» 2. » 95.3. » $\frac{191.2}{2} = 95.6$.

Äther 14.349 g, 0.1137 g Sbst.: 0.091° Sdp.-Erh.; Mol.-Gew. Gef. 183.7.

0.2049 » » : 0.161° » ; » » 187.1.

0.3161 » » : 0.241° » ; » » 192.9.

Wenn man die Säure in warmem Wasser löst, wird die Säure HOOC.CH₂.NH.CS.S.CH₂.COOH durch Wasseraufnahme zurückgebildet; sie krystallisiert beim Abkühlen der Lösung aus.

Der Methylester, C₅H₅O.OC.CH₂.N.CS.S.CH₂.CO, wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von HOOC.CH₂.N.CS.S.CH₂.CO oder HOOC.CH₂.NH.CS.S.CH₂.COOH in absolutem Alkohol dargestellt. Feine, gelbe Nadeln aus Alkohol, worin er leicht löslich ist. Schmp. 58°.

0.1666 g Sbst.: 0.2317 g CO₂, 0.0647 g H₂O. — 0.2161 g Sbst.: 0.4655 g BaSO₄. — 0.2629 g Sbst.: 12.44 ccm 0.09750-n. Säure.

C₇H₉O₃NS₂. Ber. C 38.32, H 4.14, N 6.40, S 29.25.

Gef. » 37.93, » 4.34, » 6.43, » 29.58.

Der Methyl ester ist dem vorigen ganz ähnlich und wird in analoger Weise dargestellt; er fällt bei Wasserzusatz zu der Alkohol-lösung als gelbes, bald erstarrendes Öl aus, läßt sich aber infolge seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol daraus nicht gut umkrystallisieren, besser aus Toluol.

Bei dem Versuch, den Ester HOOC.CH₂.NH.CS.S.CH₂.COOC₂H₅ aus KOOC.CH₂.NH.CS.SK und Cl.CH₂.COOC₂H₅ darzustellen, wurde statt dessen bei dem Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Alkohol Rhodanin-essigsäure erhalten.

Die Säure $\text{HOOC.CH}_2.\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\cdot}{\text{CS}} \begin{matrix} > \text{S} \\ \text{CO.CH} \text{---} \text{CH}_3 \end{matrix}$ entstand aus KOOC.

CH₂.NH.CSSK und α -Brompropionsäure.

0.2421 g Sbst.: 0.5512 g BaSO₄.

Ber. S 31.24. Gef. S 31.26.

Lund, Universitätslaboratorium, Mai 1908,

324. P. A. Levene und J. A. Mandel:

Über die Konstitution der Thymo-nucleinsäure.

[Aus dem Rockefeller Institute für Medical Research, New York.]

(Eingegangen am 25. Mai 1908.)

Wie bekannt, besteht die Thymonucleinsäure aus Purinbasen, Pyrimidinbasen, Kohlehydraten und Phosphorsäure. Die Art und Weise, in welcher diese Bestandteile mit einander verbunden sind, ist nicht ganz aufgeklärt. Nach den Ansichten von Schmiedeberg¹⁾ soll ein Komplex Nucleotin existieren, welcher mit Phosphorsäure sich zu einer Nucleotinphosphorsäure verbindet, die dann weiter in eine lockere Bindung mit Purinbasen eintritt und die Nucleinsäure bildet. In der Tat ist es Alsberg²⁾ gelungen, Substanzen mit der Zusammensetzung des hypothetischen Nucleotins und der Nucleotinphosphorsäure zu gewinnen. Das Verhältnis des Nucleotins zu den einfachen Bestandteilen der Nucleinsäure ist ohne Aufklärung geblieben. Schon

¹⁾ Arch. für exp. Path. u. Pharmakol. **43**, 65 [1899].

²⁾ Ibid. **51**, 240 [1904].