

Um zu noch sauerstoffhaltigerem Peroxyd zu gelangen, versuchten wir, das Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid zu nitrieren, die Versuche gaben jedoch ein negatives Resultat, ebenso wie wir auch vom Nitroharnstoff ausgehend kein Peroxyd erhielten.

Leider war es nicht möglich, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um die Molekulargröße des neuen Peroxyds zu ermitteln. Es liegt daher immer noch die Möglichkeit vor, daß dem Peroxyd nur das halbe Molekulargewicht zukommt. Gegen die doppelte Formel spricht zunächst der etwas ungewöhnliche Zwölfring resp. Vierzehnring, während die absolute Unlöslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln, die unbegrenzte Haltbarkeit selbst nach monatelangem Lagern auf ein hohes Molekulargewicht schließen lassen.

Die Annahme des halben Molekulargewichts würde ein Peroxyd folgender Konstitution (I) ergeben und damit gewisse Ähnlichkeit mit der Isocyanursäure (II) aufweisen:



Zum Schluß möchten wir bemerken, daß wir noch mehrere andre organische Peroxyde dargestellt haben, wie z. B. ein Peroxyd aus Hydrazin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd, die jedoch eine von den bisher bekannten abweichende Zusammensetzung und Konstitution besitzen. Wir sind noch mit der Aufklärung dieser Frage beschäftigt und werden demnächst über unsere Ergebnisse berichten.

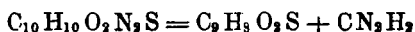
353. Emil Fischer und Walter Brieger: Über Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure und β -Sulphydryl- zimtsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juli 1914.)

Die ungesättigten Säuren vom Typus der Acrylsäure verwandeln sich beim Erhitzen mit Harnstoff in Hydro-uracile. Man konnte danach erwarten, daß die Acetylen-carbonsäuren und ihre Homologen unter ähnlichen Bedingungen in Uracile übergehen würden. Ein dahin zielender Versuch mit Phenyl-propionsäure hat uns aber nicht zum Ziele geführt. Dagegen gelang es, aus Phenyl-propionsäure und Thioharnstoff durch Zusammenschmelzen in geringer Menge ein Additionsprodukt zu gewinnen, das in viel besserer Ausbeute und reinerem Zustand durch längeres Kochen in Acetonlösung erhalten wird. Es hat die empirische Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, enthält mithin die Elemente von einem Mol. Wasser mehr als das

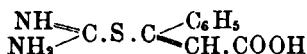
von Ruhemann aus Thioharnstoff und Phenyl-propionsäureester mit Natriumäthylat dargestellte Benzal-thiohydantoin¹⁾). Von diesem unterscheidet sich unser neues Produkt auch in allen Eigenschaften. Zunächst ist es eine Base und bildet ein krystallisiertes Sulfat, $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, H_2SO_4 , aus dem es durch Alkalibicarbonat wieder in Freiheit gesetzt werden kann. Von verdünnten kalten Alkalien wird es gelöst, aber auch sofort zersetzt, und beim Ansäuern fällt eine krystallinische Säure $C_6H_5O_2S$ aus, während in der wäßrigen Lösung reichliche Mengen von Dicyandiamid enthalten sind. Nimmt man an, daß letzteres aus primär entstandenem Cyanamid gebildet wird, so kann man sagen, daß die Spaltung der Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure im wesentlichen nach der Gleichung:



erfolgt.

Die neue schwefelhaltige Säure ist isomer mit der längst bekannten Sulphydryl-zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH:C(SH) \cdot COOH$, die von Bondzyski²⁾ aus Benzal-rhodaninsäure gewonnen wurde. Sie zeigt auch mit ihr so große Ähnlichkeit, daß wir kein Bedenken tragen, sie ebenfalls als Sulphydrylderivat der Zimtsäure zu betrachten, und zwar muß die Sulphydrylgruppe in der Seitenkette stehen, da bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure große Mengen von Benzoesäure entstehen.

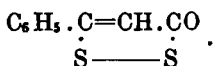
In Übereinstimmung damit steht ihr Verhalten gegen Natriumamalgam, wodurch sie schon in der Kälte unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff reduziert wird. Auch diese neue schwefelhaltige Säure verhält sich wie ein Sulphydrylderivat, denn sie wird durch Ferriehlorid sehr leicht in das entsprechende Disulfid verwandelt. Da die alte Sulphydryl-zimtsäure ebenfalls durch Natriumamalgam reduziert wird, und dabei ein anderes Dihydroderivat liefert, so kann die Isomerie der beiden Sulphydryl-zimtsäuren nicht räumlicher Art sein. Wir müssen sie vielmehr als Strukturisomere betrachten, und wir halten uns deshalb für berechtigt, der neuen Säure die Formel $C_6H_5 \cdot C(SH) : CH \cdot COOH$ und den Namen β -Sulphydryl-zimtsäure zu geben, während die alte Sulphydryl-zimtsäure ihrer Konstitution entsprechend das Präfix α erhalten muß. Für das ursprüngliche Additionsprodukt von Thioharnstoff und Phenyl-propionsäure läßt sich nun die Formel



¹⁾ Ruhemann und Stapleton, Soc. 77, 239 ff. [1900].

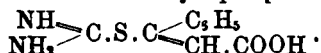
²⁾ B. 19, 123 [1886]. M. 8, 349 [1888];

ableiten, und seine Spaltung durch Alkalien in Cyanamid bzw. Dicyanamid und Sulphydryl-zimtsäure entspricht genau der bekannten Zerlegung des Thiocarbamids in Schwefelwasserstoff und Cyanamid oder der Umwandlung des *ps*-Methylthioharnstoffs in Methylmercaptan¹⁾. Die β -Sulphydryl-zimtsäure steht in gewisser Beziehung zu dem von E. Baumann und E. Fromm²⁾ beschriebenen Disulfid,



Schwieriger ist die Wahl eines rationellen Namens für das Additionsprodukt. Wir begnügen uns deshalb damit, es nach den Komponenten Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure zu nennen. Für die anderen, oben erwähnten neuen Stoffe ergeben sich ohne weiteres Strukturformel und Namen. Die durch Wasserstoffanlagerung entstehenden Hydrosäuren sind als α - und β -Sulphydryl-hydrozimtsäure zu bezeichnen, und die Oxydationsprodukte, von denen das Derivat der Sulphydryl-zimtsäure schon von Bondzyński³⁾ dargestellt wurde, bezeichnen wir als β -Disulfid-zimtsäure bzw. β -Disulfid-hydrozimtsäure.

Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure,



Wie schon erwähnt, entsteht die Verbindung nur in ziemlich geringer Menge beim Zusammenschmelzen der Komponenten neben verschiedenen anderen Zersetzungsprodukten. Glatter verläuft die Reaktion bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel.

45 g Phenyl-propionsäure und 23.4 g Thioharnstoff werden in ca. 150 ccm heißem Aceton gelöst und 25 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit beginnt nach 15—20 Minuten sich violett zu färben und scheidet allmählich einen farblosen, pulverigen Niederschlag ab. Die Farbe der Lösung wird immer tiefer violett und schlägt zum Schluß in der Regel in ein schmutziges Braunviolett um. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Er ist dann in der Regel farblos und schon so rein, daß er für die Darstellung der Sulphydryl-zimtsäure direkt verwendet werden kann. Die Ausbeute schwankt. Sie betrug im günstigsten Falle 27 g oder 39.5 % der Theorie, in anderen Fällen aber weniger, bis herab zu 24 %. Als Durchschnitt kann man 28—30 % rechnen.

¹⁾ E. A. Dixon, Soc. 83, 567 [1903]; C. 1903, I, 1123; Wheeler und Merriam, Am. 29, 482, 492; C. 1903, I, 1309.

²⁾ B. 30, 110 [1897].

³⁾ M. 8, 351 [1888].

Zur völligen Reinigung wird das Rohprodukt in 15-prozentiger Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, filtriert und durch eine gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat wieder abgeschieden. Es fällt dabei als farbloses, krystallinisches Pulver aus. Für die Analyse wurde es noch zweimal in derselben Weise umgelöst und bei 100° unter 15—20 mm getrocknet, wobei übrigens das im Vakuum-exsiccator aufbewahrte Präparat an Gewicht nur sehr wenig verlor.

0.1480 g Sbst.: 0.2932 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1758 g Sbst.: 18.8 ccm N (18.5°, 765 mm). — 0.1922 g Sbst.: 0.2023 g BaSO₄. — 0.1721 g Sbst.: 0.1836 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂N₂S (222.17). Ber. C 54.01, H 4.54, N 12.61, S 14.44.

Gef. » 54.03, » 4.56, » 12.44, » 14.46, 14.66.

Die Substanz bildet farblose, mikroskopische Krystalle von vier-eckigem Querschnitt. Sie hat keinen festen Schmelzpunkt. Beim ziemlich raschen Erhitzen im Capillarrohr begann sie gegen 172° (korr.) sich zu bräunen, sinterte bei 190° (korr.) und schmolz unter Aufschäumen gegen 191° (korr.), bei etwas langsamerem Erhitzen aber gegen 188° (korr.). In Wasser und neutralen, organischen Lösungsmitteln, sowie in Pyridin und Anilin ist sie sehr wenig oder gar nicht löslich, dagegen wird sie von verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure leicht aufgenommen. Von den dabei entstehenden Salzen haben wir nur das Sulfat, C₁₀H₁₀O₂N₂S, H₂SO₄, untersucht. Um es krystallisiert zu erhalten, löst man die Base in nicht zu viel 5-n. Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur und kühlt auf 0° ab. Beim Reiben oder rascher beim Impfen krystallisieren lange, farblose Nadeln, die sich aus heißem, etwa 70-prozentigem Alkohol leicht umkrystallisieren lassen.

Für die Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumbicarbonat zerlegt, die Base abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbarium gefällt.

0.1555 g Sbst. (bei 100° und 20 mm getrocknet): 0.1128 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂N₂S, H₂SO₄. Ber. H₂SO₄ 30.63. Gef. H₂SO₄ 30.48.

Die Ausbeute an Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure beträgt bei dem oben geschilderten Verfahren nur etwa $\frac{1}{3}$ der Theorie. Wir haben deshalb in der dunkelviolett gefärbten Mutterlauge nach anderen Produkten gesucht und neben unveränderter Phenylpropionsäure erhebliche Mengen von gewöhnlichem Harnstoff und ein blauviolett gefärbtes, unangenehm riechendes Öl gefunden, auf dessen genauere Untersuchung wir verzichteten, das aber in seinen Eigenschaften an das Thioacetophenon¹⁾ von Baumann und Fromm erinnert.

¹⁾ B. 28, 895 [1895].

β -Sulphydryl-zimtsäure, $C_6H_5.C(SH):CH.COOH$.

Für ihre Bereitung kann die rohe Thiocarbamid-Phenyl-propion- säure dienen. 10 g werden in 120 ccm *n*-Natronlauge bei gewöhn- licher Temperatur gelöst und die wenn nötig filtrierte, gelblich ge- färbte und schwach aminartig riechende Lösung nach guter Abküh- lung in einer Kältemischung mit verdünnten Mineralsäuren oder besser Essigsäure übersättigt. Die β -Sulphydryl-zimtsäure fällt dabei als farb- lose, aus feinen, verfilzten Nadelchen bestehende Masse aus. Die schwach violett gefärbte Mutterlauge enthält Dicyandiamid, zu dessen Isolierung die schwefelsaure Lösung durch Alkali neutralisiert, im Vakuum ver- dampft und mit heißem Alkohol extrahiert wurde. Erhalten 1.13 g Dicyandiamid, das durch Analyse, Schmelzpunkt und die Verbindung mit Silbernitrat identifiziert wurde. Der Niederschlag von Sulphydryl- zimtsäure (8.2 g) wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser ge- waschen, dann abgepreßt, in Chloroform von gewöhnlicher Temperatur gelöst und allmählich mit Petroläther bis zur beginnenden Krystalli- sation versetzt. Beim starken Abkühlen scheidet sich der größte Teil in breiten Nadeln von ganz schwach gelblicher Farbe ab. Die Mutterlaugen geben beim Einengen und nochmaligem Versetzen mit Petroläther eine zweite, aber unreine Krystallisation. Zur Analyse wurde noch mehrmals aus Chloroform und Petroläther umkrystalli- siert und bei 56° und 15—20 mm getrocknet.

Probe I.: 0.1501 g Sbst.: 0.3285 g CO_2 , 0.0630 g H_2O

• II.: 0.1430 g Sbst.: 0.3121 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.1968 g Sbst.:
0.2582 g $BaSO_4$.

$C_9H_8O_2S$ (180.13). Ber. C 59.96, H 4.47, S 17.84.

I. Gef. > 59.69, > 4.70, • — .

II. > > 59.52, • 4.41, > 18.02.

Die Säure beginnt gegen 98° sich violett zu färben, schmilzt im Capillarrohr gegen 110° (korr.) unter Aufschäumen und verwandelt sich dabei in ein dunkelviolettes Öl. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser und erleidet beim Kochen damit eine merkliche Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff und sehr schwer in Petroläther. In reinem Zustande geruchlos, nimmt sie schon beim Aufbewahren allmählich einen unangenehmen Geruch an und löst sich dann auch in Chloro- form nicht mehr farblos, sondern violett. Sie löst sich leicht in kalten Alkalien und Ammoniak. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat und Bleiacetat amorphe gelbe Niederschläge, die beim Kochen der Lösung dunkel werden. Mit Kupfersulfat entsteht sofort ein dunkelbrauner, amorpher Niederschlag. Suspensiert man die Säure in Wasser, fügt dann wenig Ammoniak und sehr wenig

Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht je nach der Konzentration eine intensive blaue bis braune Färbung. Dies ist die bekannte, zuerst von Andreasch bei der Thioglykolsäure, später von Claësso¹⁾ bei vielen Sulphydrylkörpern und endlich auch wieder von Andreasch²⁾ bei der α -Sulphydryl-zimtsäure beobachtete Erscheinung.

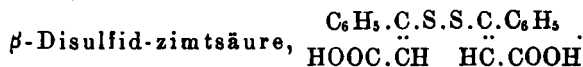
Endlich haben wir unsere Verbindung noch mit der isomeren Sulphydryl-zimtsäure von Bondzyński, die nach dessen Vorschrift bereitet wurde, verglichen und stellen die Unterschiede in folgender Tabelle zusammen:

α -Sulphydryl-zimtsäure	orange Nadeln	Schmp. 119° ohne Zers.	riecht schwach nach Zimtsäure	beim Aufbewahren beständig	mit NH ₃ und FeCl ₃ smaragdgrüne Farbe
β -Sulphydryl-zimtsäure	schwachgelbe Nadeln	Schmp. gegen 110° unter Zers.	frisch bereitet, geruchlos	zersetztsich allmählich	mit NH ₃ und FeCl ₃ blaue bis braune Farbe

Die verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Calcium- und Bariumchlorid keine Fällung, dagegen mit Kupfer-, Silber- und Bleisalzen sofort dunkelbraune Niederschläge.

Verwandlung der β -Sulphydryl-zimtsäure in Benzoesäure.

3.2 g Substanz wurden mit 110 g 10-prozentiger Schwefelsäure übergossen und nach Zusatz von 16 g gepulvertem Kaliumbichromat erst gelinde erwärmt und, nachdem die starke Gasentwicklung nachgelassen hatte, 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dabei entstand ein ziemlich starker, dunkelgrüner Niederschlag, der viel Chrom enthielt. Aus der Mutterlauge wurde die Benzoesäure ausgeäthert. Da die Oxydation offenbar nicht zu Ende geführt war, so haben wir den grünen Niederschlag von neuem mit der obigen Menge Bichromat und Schwefelsäure kurze Zeit erhitzt und diese Operation noch einmal mit $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen wiederholt, wobei die grüne Masse sich zum allergrößten Teil löste. Das Filtrat gab wiederum Benzoesäure. Die Gesamtmenge an letzterer betrug 1.34 g, während 2.17 g berechnet sind. Dies Resultat beweist, daß die Sulphydrylgruppe in der Seitenkette steht.



Sie entsteht ganz analog der bekannten α -Disulfid-zimtsäure, die Bondzyński³⁾ aus der α -Sulphydryl-zimtsäure durch Oxydation mit

¹⁾ B. 14, 411 [1881].

²⁾ M. 10, 81 [1889].

³⁾ B. 19, 123 [1886]; M. 8, 351 [1888].

Jod dargestellt hat, und die man in Zukunft als α -Verbindung bezeichnen muß.

Man löst die β -Sulphydryl-zimtsäure in Schwefelkohlenstoff, versetzt mit einigen Tropfen Wasser und fügt allmählich eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zu. Beim Umschütteln tritt ziemlich rasch Entfärbung ein, und es fällt das Disulfid als schwach gefärbter, krystallinischer Niederschlag. Nachdem ein geringer Überschuß von Jod vorhanden ist, läßt man noch kurze Zeit stehen und saugt dann ab. Ausbeute fast theoretisch. Das Produkt wird in kaltem Aceton gelöst und durch allmählichen Zusatz von Wasser wieder zur Krystallisation gebracht. Das Disulfid bildet schwach orangefarbene Blättchen. Für die Analyse diente ein mehrmals umkrystallisiertes und bei 78° unter 20 mm getrocknetes Präparat:

0.1677 g Sbst.: 0.3707 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.1334 g Sbst.: 0.2958 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.2034 g Sbst.: 0.2652 g BaSO₄.

C₁₂H₁₄O₄S₂ (358.25). Ber. C 60.29, H 3.94, S 17.90.
Gef. » 60.29, 60.47, » 3.84, 4.09, » 17.91.

Das Disulfid hat keinen festen Schmelzpunkt. Im Capillarrohr beginnt es gegen 140° (korr.) zu sintern und schmilzt unter Aufschäumen und Braunfärbung gegen 155° (korr.). Es ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Benzol und Chloroform, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther. Von der isomeren α -Disulfid-zimtsäure (Bondzyski), die wir auch zum Vergleich darstellten, unterscheidet es sich durch den viel niedrigeren Zersetzungspunkt, sowie durch die Krystallform und geringere Färbung.

Die hellgelb gefärbte ammoniakalische Lösung der Verbindung gibt mit Chlorbarium und Chlorcalcium gelbliche amorphe Niederschläge und mit Silbernitrat eine amorphe braune Fällung, die in Ammoniak mit brauner Farbe löslich ist. Kupfersulfat erzeugt einen amorphen grünen Niederschlag und Ferrichlorid eine braune Fällung.

β -Sulphydryl-hydrozimtsäure, C₆H₅.CH(SH).CH₂.COOH.

5 g frisch bereitete und umkrystallisierte β -Sulphydryl-zimtsäure wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit einem Überschuß von 2 $\frac{1}{2}$ -prozentigem Natriumamalgam (etwa 200 g) bei gewöhnlicher Temperatur 1 $\frac{1}{2}$ —2 Stunden geschüttelt. Aus der abfiltrierten Lösung fiel beim Ansäuern unter Eiskühlung die Hydroverbindung zunächst als Öl, das aber bald krystallinisch erstarrte. Nach mehreren Stunden wurde filtriert. Ausbeute etwa 90% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus mehr als der 100-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert. Zur Analyse diente ein mehrmals umgelöstes und bei 56° und 20 mm getrocknetes Präparat.

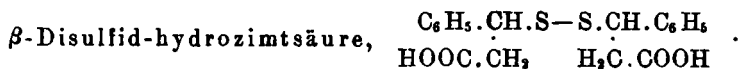
Die Verbrennungen sind hier und bei den folgenden Substanzen im Bajonetrohr mit Kupferoxyd, Bleichromat und Kupferspirale ausgeführt, da bei Anwendung des offenen Rohrs für Kohlenstoff keine guten Zahlen gefunden wurden.

0.1418 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.0798 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.2923 g CO₂, 0.0692 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.1877 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂S (182.15). Ber. C 59.29, H 5.53, S 17.61.
Gef. » 59.08, 59.35, 59.67, » 5.77, 5.80, 5.80, » 17.64.

Die Säure krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Blättchen, die bei 111.5—112.5 (korr.) ohne Zersetzung schmelzen und im Hochvakuum schon bei 56° langsam sublimieren. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer und auch in heißem keineswegs leicht löslich. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung fällt sie beim Abkühlen zuerst als Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, wenig löslich in Petroläther.

Beim Kochen mit Wasser zeigt sie einen unangenehmen, ziemlich durchdringenden Geruch. Die verdünnte ammoniakalische Lösung wird durch Calciumchlorid und Bariumchlorid nicht gefällt. Dagegen gibt sie mit Silbernitrat einen fast farblosen, amorphen, in überschüssigem Ammoniak sowie in Salpetersäure löslichen Niederschlag, der beim Kochen etwas dunkler wird.



Da die Oxydation der β -Sulphydryl-hydrozimtsäure mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung Schwierigkeiten machte, so haben wir dafür Ferrichlorid in wäßriger Lösung benutzt. 1 g β -Sulphydryl-hydrozimtsäure wurde bei 50—60° in etwa 700 ccm Wasser gelöst und Eisenchlorid im Überschuß zugesetzt. Dabei entsteht zuerst eine starke Blaufärbung, die aber schnell in Grünblau überspringt und dann verschwindet, um der gelbroten Farbe des Ferrichlorids Platz zu machen. Gleichzeitig scheidet sich ein starker, flockiger, hellbrauner Niederschlag ab, der nach dem Abkühlen abgesaugt wird. Dieser Niederschlag ist das Eisensalz des Disulfids. Er wird durch Schütteln mit *n*-Natronlauge zersetzt, das ausgeschiedene Ferrihydroxyd abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt das Disulfid erst als Öl, das zwar beim längeren Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt, aber bequemer sofort ausgeäthert wird. Beim Verdampfen des Äthers bleibt wieder ein Öl, das beim längeren Stehen oder beim Impfen sofort krystallisiert. Ausbeute 0.87 g oder

87% d. Th. Zur Reinigung wird in Alkohol gelöst und durch allmählichen Zusatz von Wasser wieder abgeschieden, wobei die Substanz zunächst ölig ausfällt.

Für die Analyse diente ein Präparat, das mehrmals aus Alkohol und Wasser krystallisiert und bei 80° unter 20 mm getrocknet war. Die Verbrennungen sind im Bajonettrohr ausgeführt.

0.1915 g Sbst.: 0.4175 g CO₂, 0.0874 g H₂O. — 0.1489 g Sbst.: 0.3241 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1698 g Sbst.: 0.2228 g BaSO₄.

C₁₈H₁₈O₄S₂ (362.28). Ber. C 59.62, H 5.01, S 17.70.
Gef. » 59.46, 59.36, » 5.11, 5.11, » 18.03.

Die Substanz sintert gegen 141° und schmilzt bei 146—147° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther und Äther, schwerer in Chloroform, Benzol und sehr wenig löslich in Petroläther.

Die verdünnte ammoniakalische Lösung wird durch Calciumchlorid und Bariumchlorid nicht gefällt; die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen farblosen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird und sich sowohl in Ammoniak wie in Salpetersäure löst.

α-Sulphydryl-hydrozimtsäure, C₆H₅.CH₂.CH(SH).COOH.

Diese bisher unbekannte Säure entsteht aus der α-Sulphydryl-zimtsäure unter denselben Bedingungen, wie die oben beschriebene β-Verbindung. Sie fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern ebenfalls als Öl, das ausgeäthert wird. Der beim Verdunsten des Äthers bleibende ölige Rückstand krystallisiert nach mehreren Tagen spontan. Löst man ihn in heißem Petroläther, versetzt die filtrierte und abgekühlte Lösung mit einigen Impfkryställchen und läßt dann teilweise verdunsten, so scheidet sich die Verbindung in Form farbloser Nadeln ab. Für die Analyse war noch zweimal in derselben Weise umgelöst und schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.0735 g Sbst.: 0.1589 g CO₂, 0.0371 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 0.1893 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂S. Ber. C 59.29, H 5.53, S 17.61.
Gef. » 58.96, » 5.65, » 17.28.

Die Substanz schmilzt bei 48—49°, nachdem kurz vorher Sinterung stattgefunden hat. Sie ist im allgemeinen, entsprechend dem niedrigen Schmelzpunkt, in den organischen Solvenzien leichter löslich, als das Isomere. Bemerkenswert ist die ziemlich große Löslichkeit in warmem Petroläther.

Die verdünnte ammoniakalische Lösung wird durch Chlorbarium und Chlorcalcium nicht gefällt, gibt jedoch mit Silbernitrat einen

farblosen, amorphen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid in sehr verdünnter, etwa 60° warmer, wäßriger Lösung beobachtet man genau dieselben Erscheinungen, wie bei der β -Verbindung: vorübergehende starke Blaufärbung und reichliche Abscheidung des Eisensalzes in Form eines flockigen, orangebraunen Niederschlages. Wird dieser mit Alkali zerlegt und die alkalische Lösung angesäuert, so fällt ein gelbes, zähes Öl aus, das bisher nicht krystallisierte und deshalb auch nicht analysiert wurde.

Schließlich sagen wir Hrn. Dr. Max Rapaport, der alle obigen Versuche wiederholt hat, besten Dank.

354. K. H. Spornitz: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über ein neues Oxyd im Java-Citronellöl.)

(Eingegangen am 3. Februar 1914.)

In den ätherischen Ölen finden sich nur selten natürliche Oxyde der Terpenreihen. Nachdem das Cineol der $C_{10}H_{16}$ -Reihe eingehend untersucht und seine Konstitutionsformel aufgestellt ist, sodann in der $C_{15}H_{24}$ -Reihe das Calameon, $C_{15}H_{26}O_2$, als Oxyd oder Dioxyd besteht, hat sich nun als drittes natürliches Oxyd auch ein solches aus der $C_{20}H_{32}$ -Reihe gefunden, das im Java-Citronellöl vorkommt.

Die hochsiedenden Bestandteile des Citronellöles waren mir zur Untersuchung von der Firma Schmitz & Co. in Düsseldorf bereitwilligst überlassen worden, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank sage.

Beim Fraktionieren dieser Citronellöl-Rückstände wurde eine Hauptfraktion erhalten, die bei 190—200° (bei 15 mm) siedete. Sie ergab eine Elementaranalyse, die auf $C_{20}H_{34}O$ hinwies. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte ich keinen Ester erhalten und mit konzentrierter Ameisensäure war keine H_2O -Abspaltung zu verzeichnen, woraus anzunehmen war, daß das Sauerstoffatom keiner Hydroxylgruppe angehört. Als die Fraktion nun über Natrium gekocht und destilliert wurde, ergab sich zu ca. 70 % ein Destillat, das bei weiterem Kochen über Natrium von diesem nicht