

Der Körper bildet lange, weiße, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 57—58° und siedet unter 18 mm Druck bei 140—141°. In den meisten organischen Mitteln ist er leicht löslich. Von verdünnten Laugen wird die Substanz leicht mit gelber Farbe aufgenommen; ihre wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

0.1920 g Sbst.: 0.5138 g CO<sub>2</sub>, 0.1280 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.1, H 7.4.

Gef. » 73.0, » 7.5.

*o,o*-Diaceto-symm.-*m*-xylenol. Zur Gewinnung dieses Nebenproduktes behandelt man das auf dem einen oder anderen Wege gewonnene Reaktionsgemisch, sobald die Hauptmenge des Mono-acetoderivates übergetrieben ist, mit gespanntem Wasserdampf. Der Körper geht in weißen Nadeln über, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzin rein sind.

Derbe, flache, glasglänzende Nadeln, die in größeren Mengen meist licht bräunlich aussehen. Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin, sehr schwer in Petroläther. Löst sich gleichfalls mit gelber Farbe in Alkalien und gibt mit Eisenchlorid ebenfalls eine violette Färbung.

0.1956 g Sbst.: 0.5019 g CO<sub>2</sub>, 0.1312 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Sbst.: 0.4314 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.9, H 6.8.

Gef. » 70.0, 70.4, » 7.5, 7.1.

Marburg, Chemisches Institut.

#### 14. Emil Fischer: Reduktion der Aryl-sulfamide durch Jodwasserstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1915.)

Die Arylsulfverbindungen von organischen Basen, Aminosäuren usw. sind meist in Wasser schwer löslich und werden deshalb öfters für die Erkennung und Isolierung jener Stoffe benutzt<sup>1)</sup>. Leider ist die nachträgliche Abspaltung der Arylsulfogruppe ziemlich schwierig, denn sie erfordert vielstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100°, und in einzelnen Fällen muß man die Temperatur noch mehr steigern. Dabei wächst die Gefahr, daß empfindliche Basen und Aminosäuren verändert werden und als besonders lästig habe ich die

<sup>1)</sup> E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902].

häufig eintretende teilweise Racemisierung optisch-aktiver Substanzen empfunden<sup>1)</sup>).

Um hier ein bequemes Verfahren zu schaffen, kam ich auf den Gedanken, rauchenden Jodwasserstoff für die Abspaltung der Arylsulfogruppe anzuwenden, und beobachtete dabei eine alsbald eintretende Reduktion, die sich durch Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar machte. Diese Reaktion setzt ein bei der Sulfogruppe, welche dabei in die Mercaptogruppe übergeht, während gleichzeitig die Abspaltung vom Stickstoff stattfindet. Sie geht glatt und rasch vonstatten, wenn man das frei werdende Jod durch Zusatz von Jodphosphonium wieder reduziert und die Operation im geschlossenen Gefäß bei 70—100° vornimmt. Der Vorgang vollzieht sich für das Toluolsulfamid nach folgender Gleichung:



Ebenso leicht wie das Amid werden das Anilid und das Derivat des Glykokolls reduziert. Das Verfahren hat sich besonders bewährt für die Regenerierung der aktiven Aminosäuren aus den Arylsulfverbindungen, wie der Versuch mit *p*-Toluolsulfo-*d*-phenylalanin zeigt. Erst durch seine Anwendung ist es Hrn. Lipschitz und mir gelungen, aus dem *l*-Tyrosin über die Toluolsulfverbindung und deren Methylderivat zum aktiven *N*-Methyl-tyrosin zu gelangen und seine Identität mit dem natürlichen Ratanhin festzustellen, worüber wir an anderer Stelle berichten werden.

Man kann nun auch daran denken, die Arylsulfverbindungen ebenso wie andere Acylderivate für die Spaltung racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten zu benutzen.

Für die ausführlichen Versuche habe ich die *p*-Toluolsulfoderivate benutzt, weil sie am leichtesten zugänglich sind und weil das durch die Reduktion entstehende hübsch krystallisierende *p*-Tolylmercaptan (Thio-kresol) bequem identifiziert werden kann. Daß auch kompliziertere Sulfamide sich ebenso verhalten, zeigt der Versuch mit  $\beta$ -Naphthalinsulfo-*d*-alaninester.

Ebenso ist das Chlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  gegen Jodwasserstoff sehr empfindlich, wie man es nach dem allgemein bekannten Verhalten solcher Chloride gegen naszierenden Wasserstoff erwarten konnte. Zudem hat P. T. Cleve<sup>2)</sup> bereits aus Benzolsulfochlorid durch Jodwasserstoff Diphenyldisulfid erhalten und die gleiche Reaktion

<sup>1)</sup> Das Gleiche gilt für die Derivate der neuerdings von T. B. Johnson und J. A. Ambler (C. 1914, I, 1258) empfohlenen Benzylsulfosäure, da bei ihrer Hydrolyse Temperaturen von 130—150° angewandt wurden.

<sup>2)</sup> B. 21, 1099 [1888].

in vielen anderen Fällen beobachtet. Daß er andererseits die Sulfamide sehr resistent gegen Jodwasserstoff fand und erst bei hoher Temperatur unter Mitwirkung von Phosphor Reduktion erzielte, lag wohl nur an den Bedingungen des Versuchs, z. B. an der Konzentration der Säure.

Im Gegensatz zu den Amidinen und dem Chlorid wird die *p*-Toluolsulfosäure selbst von Jodwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen. Auch bei dem Äthylester<sup>1)</sup> tritt Reduktion entweder gar nicht, oder doch nur in ganz geringem Maße ein. Merkwürdigerweise verhält sich das Benzoesäure-sulfimid (Saccharin) ähnlich.

Die Sonderstellung der Arylsulfamide erinnert an die Amide der aromatischen Carbonsäuren, die nach der Beobachtung von J. Guareschi<sup>2)</sup> durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung rasch angegriffen werden und die den Säuren entsprechenden Alkohole liefern.

Trotz dieser Ähnlichkeit sind aber beide Vorgänge verschieden bezüglich des Reduktionsmittels; denn Benzamid wird von warmem rauchendem Jodwasserstoff nicht reduziert, sondern langsam hydrolysiert und umgekehrt habe ich bei der Behandlung von Toluolsulfamid mit Natriumamalgam und wenig Schwefelsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung keine Bildung von Tolylmercaptan beobachtet.

Die Verschiedenheit der an Stickstoff oder an Sauerstoff gebundenen Arylsulfogruppe zeigt sich in sehr charakteristischer Weise bei den Derivaten des Tyrosins. So verliert das Di-[toluolsulfo]-tyrosin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , beim Erwärmen mit Jodwasserstoff leicht die am Stickstoff sitzende Toluolsulfogruppe als Tolylmercaptan und es entsteht *O*-[*p*-Toluolsulfo]-tyrosin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ . Aus letzterem wird die Toluolsulfo-Gruppe erst durch langes Erhitzen mit starken Säuren abgespalten.

Selbstverständlich kann die Probe mit Jodwasserstoff benutzt werden, um im Zweifelsfalle zu entscheiden, ob die Arylsulfogruppe amid- oder esterartig gebunden ist.

Der auffallende Unterschied zwischen freier Sulfosäure und ihren Amidinen ist auch bei Benzylderivaten vorhanden. Während die Benzylsulfosäure selbst unter den oben geschilderten Bedingungen nicht reduziert wird, tritt die Reaktion beim Benzylsulfamid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ .

<sup>1)</sup> Einen ähnlichen Unterschied zwischen Chlorid und Ester hat A. Gutmann in dem Verhalten gegen Natriumarsenit gefunden B. 47, 635 [1914].

<sup>2)</sup> B. 7, 1462 [1874]. Vergl. auch A. Hutchinison, B. 24, 173 [1891].

$\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , sehr leicht ein. Aber der Vorgang ist hier nicht so einfach wie bei den Arylsulfamiden; denn es entsteht neben Ammoniak und Schwefelwasserstoff in reichlicher Menge Benzyljodid. Leider war es mir bisher nicht möglich, das Äthylsulfamid zu prüfen.

Für die nachfolgenden Versuche diente käufliche rauchende Jodwasserstoffsäure (D 1.96), die durch längeres Schütteln mit wenig Jodphosphonium entfärbt war. Die geringe Menge des gelösten Jodphosphoniums kann durch Spuren von Jod wieder entfernt werden. Man erhält dann eine farblose Säure, bei der sich eine reduzierende Wirkung auf andere Stoffe sofort durch Braunfärbung kundgibt.

#### Reduktion von *p*-Toluol-sulfamid.

Werden 5 g mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure (D 1.96) und 7 g zerkleinertem Jodphosphonium (1.5 Mol.) im Einschlußrohr erwärmt, so geht das Amid bald in Lösung, und bei etwa 75° Badtemperatur macht sich die Reaktion durch starke Braunfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Beim Umschütteln verschwindet die Färbung wieder. Steigert man die Temperatur des Bades auf 80—85° und bewegt das Rohr häufig, so beginnt bald die Abscheidung des *p*-Tolylmercaptans, das als wenig gefärbtes Öl auf der Jodwasserstoffsäure schwimmt. Die Reaktion ist beendet, wenn beim ruhigen Stehen des Rohrs keine Färbung der Lösung mehr eintritt. Das ist nach 25—30 Minuten der Fall, besonders wenn zum Schluß die Temperatur des Bades auf 100° gebracht wird. Beim Abkühlen erstarrt das ölige Mercaptan kristallinisch. Man gießt in etwa 300 ccm Wasser, kühlt auf 0° und filtriert die Kristallmasse. Ausbeute 3.1 g oder 85 % der Theorie. Das Präparat war in verdünnter Natronlauge bis auf Spuren löslich. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmolz es bei 44°.

0.1115 g Sbst.: 0.2764 g  $\text{CO}_2$ , 0.0619 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{S}$  (124.13). Ber. C 67.67, H 6.50.

Gef. » 67.61, » 6.21.

Die wäßrige Mutterlauge enthielt erhebliche Mengen Ammoniak, das nach dem Übersättigen mit Lauge abdestilliert und in Ammoniumchloroplatinat verwandelt wurde.

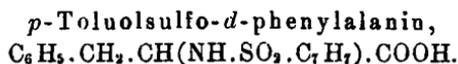
Die Reduktion geht auch ohne Jodphosphonium im selben Sinne vonstatten. Nur entsteht dann nicht das Mercaptan, sondern das entsprechende Disulfid. Als 2 g des Amids mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure eine Stunde auf 100° erhitzt wurden, war die Flüssigkeit tief dunkel. Beim Verdünnen mit Wasser und Abkühlen erstarrte das ausgeschiedene Öl rasch und das Produkt zeigte alle Eigenschaften des Tolyldisulfids. Ausbeute 1.2 g. Die Menge des freien

Jods betrug nach der Titration 6.4 g, während nach der Rechnung 7.4 g hätten entstehen müssen.

Benzol-sulfamid. 5 g wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure und 7.5 g Jodphosphonium in obiger Weise behandelt. Eintritt der Braunfärbung bei etwa 60° des Bades. Bei 75—80° erfolgte bald Abscheidung des öligen Phenylmercaptans. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Wasser gegossen, das Mercaptan ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers destilliert. Ausbeute sehr gut. Sdp. 168—169° bei 743 mm. Das Öl war klar löslich in verdünntem Alkali, gab mit Schwefelsäure kirschrote Färbung und besaß den Geruch des Phenylmercaptans. Die jodwasserstoffsäure Mutterlauge enthielt viel Ammoniak.

*p*-Toluol-sulfanilid. 2 g wurden im geschlossenen Rohr mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure und 2 g Jodphosphonium erwärmt. Schon bei 60° zeigte sich starke Braunfärbung, obschon noch ein großer Teil des Anilids ungelöst war. Beim weiteren Erhitzen auf 75—80° und häufigem Schütteln trat an die Stelle des Anilids bald eine dunkle, halbölige Masse, die schließlich kristallinisch und fast farblos wurde. Die Reaktion nahm auch hier etwa 30 Minuten in Anspruch. Die feste Masse erwies sich als jodwasserstoffsäures Anilin<sup>1)</sup>, dem das ölige Mercaptan beigemischt war. Die ganze Masse wurde in Wasser gegossen, abgekühlt, das *p*-Tolylmercaptan abfiltriert und nach passender Reinigung durch den Schmelzpunkt identifiziert. Ausbeute sehr gut. Aus der Mutterlauge wurde das Anilin isoliert und durch die üblichen Proben gekennzeichnet.

*p*-Toluolsulfo-glykokoll. Die Wirkung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium geht, wie bei den Amidien, leicht und rasch vonstatten. Das Tolylmercaptan wurde in guter Ausbeute erhalten und durch den Schmelzpunkt identifiziert.



Die noch unbekannt Verbindung entsteht aus *d*-Phenylalanin und *p*-Toluolsulfochlorid und wird an anderer Stelle beschrieben werden. 3 g wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure und 2.5 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr erwärmt. Bei etwa 70° Badtemperatur gab die Reaktion sich kund und bei 95° war sie trotz der geringen Löslichkeit des Ausgangskörpers nach etwa 30 Minuten beendet. Das ölig ausgeschiedene Mercaptan erstarrte beim Abkühlen zu großen Blättern. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert (1.05 g) und nach dem Umlösen durch den Schmp. 43—44°

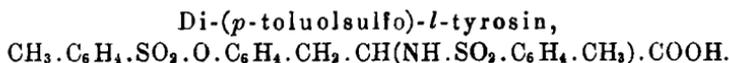
<sup>1)</sup> Das Salz ist in der rauchenden Jodwasserstoffsäure selbst in der Wärme auffallend schwer löslich. Es sollte mich wundern, wenn diese Eigenschaft noch nicht beobachtet worden wäre; aber ich habe in den Lehrbüchern darüber nichts gefunden.

identifiziert. Zur Gewinnung des Phenylalanins wurde die jodwasserstoffsäure Lösung unter geringem Druck bis zur Krystallisation eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und wieder eingeeengt, bis das Phenylalanin ausgefallen war. Ausbeute 1.5 g, also fast quantitativ.

Die aus heißem Wasser umkrystallisierte Aminosäure zeigte in zweiprozentiger wäßriger Lösung  $[\alpha]_D^{17} = + 33.4^\circ$ , während früher für reinstes *d*-Phenylalanin  $+ 35.08$  gefunden wurde.

Man ersieht daraus, daß durch die neue Methode aktive Aminosäuren aus ihren Arylsulfoderivaten nicht allein in ausgezeichneter Ausbeute, sondern auch in optisch ziemlich reinem Zustande gewonnen werden können.

$\beta$ -Naphthalin-sulfo-alaninäthylester<sup>1)</sup>. Die Reduktion ging leicht und rasch vonstatten. Das erst ölig abgeschiedene Mercaptan erstarrte beim Abkühlen zu blättrigen Krystallen. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert, in Alkali gelöst, durch Ansäuern wieder gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ( $79 - 81^\circ$ ) und die übrigen Eigenschaften entsprachen dem  $\beta$ -Thionaphthol.



Es wird auf die gleiche Weise gewonnen wie das Di- $[\beta$ -naphthalin-sulfo]-tyrosin<sup>2)</sup>, und die Ausbeute wird auch hier durch einen Überschuß von Chlorid erhöht. 9 g *l*-Tyrosin (aus Seide;  $[\alpha]_D^{19} = - 8.0^\circ$  in 21-prozentiger Salzsäure) wurden in 100 ccm 2*n*-Natronlauge gelöst, dann eine Lösung von 38 g *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ccm Äther zugefügt und auf der Maschine geschüttelt. Sehr rasch begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlags, die Masse erwärmte sich schwach, und es entstand ein gleichmäßiger weißer Brei. Nach einer Stunde wurden wieder 100 ccm 2*n*-Natronlauge zugefügt, noch zwei Stunden geschüttelt und dann der Niederschlag, der das Natriumsalz des Di-toluolsulfo-tyrosins ist, abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus 1 l kochendem 35-prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 22 g getrocknetes Salz oder 86 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Das lufttrockene Salz enthielt 2 Mol. Wasser, die bei  $100^\circ$  und 9 mm Druck über Phosphorpentoxyd völlig entweichen.

<sup>1)</sup> E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3782 [1902].

<sup>2)</sup> E. Fischer und P. Pergell, B. 36, 2605 [1903].

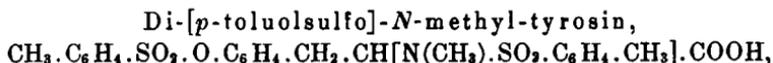
0.2431 g lufttrockene Sbst. verloren 0.0158 g H<sub>2</sub>O. — 0.2634 g lufttrockene Sbst. verloren 0.0172 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na + 2H<sub>2</sub>O (547.41). Ber. H<sub>2</sub>O 6.58. Gef. H<sub>2</sub>O 6.50, 6.53.

0.2257 g getrocknete Sbst.: 0.0310 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2461 g getrocknete Sbst.: 5.8 ccm N (33 % KOH, 19°, 759 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub>Na (511.38). Ber. Na 4.50, N 2.74.  
Gef. » 4.45, » 2.72.

Das Salz krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen, meist vierseitigen Plättchen. Es ist in kaltem Wasser recht schwer löslich. Die aus dem Natriumsalz leicht erhaltliche freie Säure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Leider haben die Analysen bisher keine scharf stimmenden Resultate ergeben. Das ist um so auffälliger, als die in der üblichen Weise durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Jodmethyl von Hrn. Dr. M. Bergmann daraus dargestellte Methylverbindung:



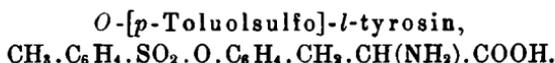
sofort scharfe analytische Werte gab. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol bildet sie farblose Nadeln oder Prismen, die vielfach büschelförmig vereinigt sind. Im Capillarrohr beginnt sie gegen 150° zu sintern und schmilzt gegen 162—163° (korr.).

0.1664 g Sbst.: 0.3492 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.2913 g Sbst.: 7.2 ccm N (33 % KOH, 20°, 764 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>NS<sub>2</sub> (503.35). Ber. C 57.22, H 5.01, N 2.78.  
Gef. » 57.23, » 5.14, » 2.85.

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{-0.63^\circ \times 2.4847}{1 \times 0.7993 \times 0.0773} = -25.34^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Eine zweite Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:  $[\alpha]_D^{20} = -25.7^\circ$ .



Erwärmt man 3 g Di-[toluolsulfo]-*l*-tyrosin mit 50 ccm Jodwasserstoffsäure und 1.7 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr auf 100°, so geht es zum größeren Teil rasch in Lösung und der Rest verwandelt sich in ein dickes braunes Öl. Beim häufigen Umschütteln wird die Lösung farblos und das gebildete Tolylmercaptan sammelt sich als farbloses Öl auf der sauren Flüssigkeit. Nach 40 Minuten wurde die Operation unterbrochen, abgekühlt, der Rohrinhalt in 200 ccm Wasser gegossen und das rasch erstarrte Tolylmercaptan abfiltriert. Ausbeute 0.75 g. Schmp. 43—44°.

Das Monotoluolsulfo-tyrosin befindet sich als jodwasserstoffsäures Salz in der Mutterlauge. Diese wird unter geringem Druck bis zur beginnenden Krystallisation verdampft, der Rückstand in etwa 25 ccm Wasser gelöst und mit Ammoniak schwach übersättigt. Dabei fällt schon ein großer Teil des Toluolsulfo-tyrosins aus. Zur Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks fügt man etwas Essigsäure zu, kühlt auf 0° und saugt den aus feinen, farblosen Nadeln bestehenden Niederschlag ab. Ausbeute 1.7 g oder ungefähr 85 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus je 100 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert und bei 75° unter 1 mm Druck getrocknet.

0.1637 g Sbst.: 0.3443 g CO<sub>2</sub>, 0.0781 g H<sub>2</sub>O. — 0.1953 g Sbst.: 7.3 ccm N (33 % KOH, 16°, 745 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS (335.22). Ber. C 57.28, H 5.11, N 4.18.

Gef. » 57.36, » 5.34, » 4.28.

Die Lösung in *n*-Salzsäure ergab:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.30^\circ \times 2.3695^\circ}{1 \times 1.0345 \times 0.1500} = -4.58^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung gab:  $[\alpha]_D^{20} = -4.62^\circ$ .

Größer war die Drehung in *n*-Natronlauge:

$$[\alpha]_D^{17} = \frac{-0.76^\circ \times 2.8329}{1 \times 1.055 \times 0.1747} = -11.68^\circ.$$

Eine zweite Bestimmung gab:  $[\alpha]_D^{20} = -11.67^\circ$ .

Trotz der Übereinstimmung der Werte ist die optische Reinheit des Präparats keineswegs gewährleistet. Ich vermute sogar, daß es etwas Racemkörper enthielt, da schon das als Ausgangsmaterial dienende Tyrosin nicht ganz rein war.

Das *O*-[*p*-Toluolsulfo]-*l*-tyrosin hat keinen konstanten Schmelzpunkt. Beim raschen Erhitzen sintert es schon von 180° an und schmilzt unter Aufschäumen und geringer Braunfärbung gegen 218° (korr.). Es krystallisiert aus heißem Wasser in feinen verfilzten Nadeln. Es löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol, dagegen ziemlich leicht in warmer 50-prozentiger Essigsäure. Ebenso wie Tyrosin bildet es sowohl mit Salzsäure wie Alkalien Salze. Die Millonsche Probe zeigt es nicht; daraus geht hervor, daß die Phenolgruppe verändert ist. Das entsprechende *O*-[ $\beta$ -Naphthalinsulfo]-*l*-tyrosin ist bereits von E. Abderhalden und C. Funk<sup>1)</sup> in Form des salzsauren Salzes und des Esters isoliert worden. Sie erhielten es durch Hydrolyse des Di-[ $\beta$ -naphthalinsulfo]-Derivats von Glycyl-*l*-tyrosin. Zweifellos ist der neue Weg für die Bereitung dieser Körper viel bequemer.

*p*-Toluol-sulfochlorid. Es wird leichter als die Amide angegriffen; denn die Reduktion tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, geht aber

<sup>1)</sup> H. 64, 442 [1910].

wegen der geringen Löslichkeit des Chlorids nur langsam vorwärts. Als 3 g Chlorid mit 30 ccm Jodwasserstoff und 5 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr unter Schütteln auf 50—55° erwärmt wurden, war die Reaktion nach 20 Min. beendet. Das in großer Menge entstandene Mercaptan (Thio-kresol) schmolz bei 43—44°.

Benzoessäure-sulfimid (Saccharin). 2 g wurden mit 20 ccm genau entfärbtem Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Das Saccharin löste sich allmählich und die Flüssigkeit war schließlich dunkelbraun gefärbt. Beim Abkühlen fiel Jodammonium aus. Die Menge des freien Jods wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und teilweiser Abstumpfung der Säure mit Thiosulfat titriert. Sie betrug nur 0.06 g, während 8.3 g entstehen müßten, wenn glatte Umwandlung in Thiosalicylsäure stattfände. Man ersieht daraus, daß die Reduktion des Saccharins durch den Jodwasserstoff nur in ganz untergeordnetem Maße vor sich geht.

*p*-Toluol-sulfosäure und ihr Äthylester. Die freie Säure löst sich in warmer Jodwasserstoffsäure ohne Braunfärbung und krystallisiert bei guter Kühlung wieder aus. Der Ester erfährt unter den gleichen Bedingungen einfache Verseifung. Als 2 g Äthylester mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (1.96) allmählich erwärmt wurden, schmolz er, färbte sich vorübergehend dunkel und löste sich bei höherer Temperatur zum größten Teil. Nach einstündigem Erhitzen auf 100° war die durch wenig Öl getrübe Flüssigkeit nur schwach rotbraun gefärbt. Beim Erkalten fiel die *p*-Toluolsulfosäure als dicker Krystallbrei aus, der abgesaugt, mit konzentriertem Jodwasserstoff gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wurde. Ausbeute 1.3 g. Das Präparat schmolz von 105—107° genau so wie käufliche *p*-Toluolsulfosäure nach dem Umkrystallisieren aus heißer, rauchender Salzsäure und zeigte auch in der Löslichkeit oder Krystallform die größte Ähnlichkeit mit dieser. Die jodwasserstoffsäure Lösung zeigte nach dem Verdünnen mit Wasser geringe Trübung und schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Ob das von einer Verunreinigung des Esters herrührte, oder ob doch in geringem Maße Reduktion desselben stattgefunden hatte, ließ sich nicht entscheiden.

Benzyl-sulfonsäure: Eine Lösung von 3 g in 30 ccm farblosem Jodwasserstoff war nach einstündigem Erhitzen auf 100° in geschlossenen Rohr nur schwach gelb gefärbt.

Benzyl-sulfamid: Eine kalt bereitete Lösung von 5 g Amid in 25 ccm Jodwasserstoffsäure wurde nach Zusatz von 7 g Jodphosphonium im geschlossenen Rohr erwärmt. Schon bei 60° Badtemperatur begann die Braunfärbung. Die Temperatur wurde auf 85—90° gesteigert und durch häufiges Umschütteln für fortdauernde Entfernung des freien Jods gesorgt. Hierbei fand bald die Abscheidung eines Öles statt. Nach etwa 45 Minuten war die Reaktion fast beendet und ein Teil des abgespaltenen Ammoniaks als Jodammonium ausgeschieden. Nun wurde noch 30 Minuten auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres war mäßiger Druck und starker Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt, das Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl bei 11 mm destilliert. Bei 97—98° gingen 2.7 g eines schwach gelblichen Öls über, das die Eigen-

schaften des Benzyljodids zeigt. Es enthielt viel Jod, roch sehr stechend, war unlöslich in verdünnten Alkalien und erstarrte bei mäßiger Abkühlung krystallinisch. Neben Benzyljodid waren in verhältnismäßig kleiner Menge höher siedende Produkte entstanden. Benzylmercaptan, dessen Bildung man erwarten konnte, wurde bisher nicht isoliert und ist sicherlich in größerer Menge nicht vorhanden gewesen.

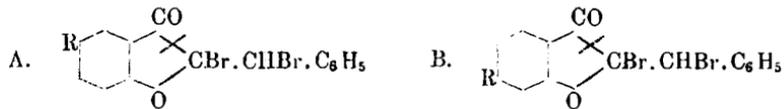
Benzamid: 3 g Benzamid wurden mit 25 ccm genau entfärbter Jodwasserstoffsäure im Rohr eine Stunde auf 100° erwärmt. Das anfänglich entstehende, in der Kälte ziemlich schwer lösliche Hydrojodid ging in der Wärme rasch in Lösung und zum Schluß war die Flüssigkeit nur schwach braun gefärbt, so daß nur eine spurenweise Reduktion anzunehmen war. Der größere Teil des Benzamids war nach dieser Zeit noch unverändert, so daß beim Abkühlen wieder Krystallisation erfolgte. Isoliert wurden in reinem Zustand 1.5 g Benzamid, außerdem 0.55 g Benzoesäure und Ammoniak.

Bei diesen Versuchen habe ich mich der Hilfe des Hrn. Dr. Max Bergmann erfreut, wofür ich ihm auch hier herzlichen Dank sage.

### Berichtigung.

Jahrg. 47, Heft 18, S. 3305:

In den Formeln



ist die punktierte Linie folgendermaßen zu verschieben:

