

hydroxyd in 100 ccm Wasser gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte nach 7-tägigem Rühren wie bei der wäbr.-alkal. Kondensation von Butanon mit Isobutyraldehyd. Fast 30 g Diphenylacetaldehyd destillierten unverändert über, der Rückstand war sehr dickflüssig und konnte auch im Vak. nicht destilliert werden.

2) Kondensation mittels Chlorwasserstoffs: Ein Gemisch von 40 g Diphenylacetaldehyd und 30 g Butanon wurde unter Köhlen mit Chlorwasserstoff gesättigt. Bei der Aufarbeitung, die wie bei der Kondensation des Isobutyraldehyds ausgeführt wurde, zersetzte sich das Kondensat unter Verharzung.

110. Richard Kuhn und Helmut Beinert: Über die Umsetzung von Cystein mit Chinon.

Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]
(Eingegangen am 1. August 1944.)

Bei der Inaktivierung von Carboxylase durch Chinon¹⁾ ist vermutlich eine SH-Gruppe des Proteins im Spiel. Aus diesem Grunde haben wir die Umsetzung von Cystein mit *p*-Benzochinon untersucht. Wenn man zur Lösung von Cysteinhydrochlorid in Wasser, gepuffert auf p_H 5 bis 6, bei etwa 20° eine wäßrige Chinonlösung zutropfen läßt, so verschwinden Farbe und Geruch des Chinons sofort. Die Lösung bleibt dabei klar, bis etwa 1 Mol. Chinon auf 1 SH zugesetzt ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Nitroprussidreaktion negativ, und die Lösung beginnt sich bei weiterem Chinonzusatz braun zu färben. Der Chinongeruch bleibt erst einige Zeit bestehen, wenn man mehr als 2 Mol. zusetzt. Das zweite Mol. Chinon verursacht unter Rückgang der anfänglichen Braunfärbung das Auftreten einer grauen Trübung. Gleich darauf fällt ein violetter, flockiger Niederschlag aus. Läßt man umgekehrt die Cysteinhydrochlorid-Lösung zu überschüssigem Chinon laufen, so treten Braunfärbung, graue Trübung und Niederschlagsbildung gleich in Erscheinung. Nach Zusatz von 2 Mol. Chinon läßt sich aus dem Filtrat nahezu 1 Mol. Hydrochinon mit Äther ausschütteln.

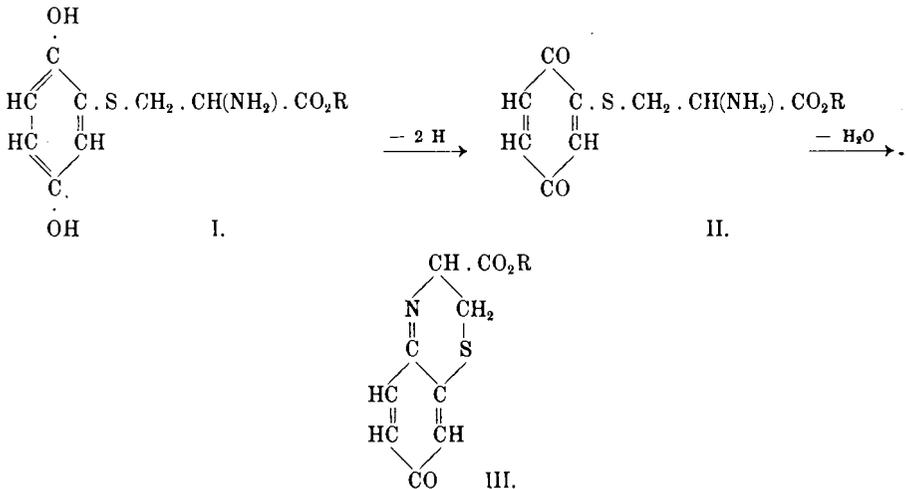
Der violette Niederschlag stimmt in seiner Zusammensetzung annähernd auf die Formel $C_9H_7O_3NS$, ist aber offenbar nicht einheitlich. Der violette, durch $Na_2S_2O_4$ verküpbare Farbstoff scheint dem eigentlichen Kondensationsprodukt nur beigemischt zu sein.

Prinzipiell gleichartig, aber ohne Bildung eines violetten Farbstoffes, vollzieht sich die Kondensation von Cysteinäthylesterhydrochlorid mit Chinon. Man erhält dabei in guter Ausbeute einen Niederschlag von ockergelben Nadelchen der Zusammensetzung $C_{11}H_{11}O_3NS$, der in fast allen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist. Konz. Salzsäure löst mit brauner Farbe, Zusatz von Wasser fällt die ursprüngliche Substanz wieder aus; 2-n. Natronlauge löst langsam unter Verseifung (Verlust der Äthoxygruppe). Das Verseifungsprodukt ist ockergelb.

Die Reaktion zwischen Cysteinäthylesterhydrochlorid und Chinon spielt sich anscheinend in folgenden 3 Stufen ab: 1) findet Addition zu I statt, wie sie für die Anlagerung von Thioglykolsäure, Thiophenol u. a.

¹⁾ R. Kuhn u. H. Beinert, B. 76, 904 [1943].

SH-Verbindungen an Chinon bekannt ist²⁾; 2) bewirkt das weitere Mol. Chinon Dehydrierung des primären Additionsproduktes, wobei gleichzeitig Hydrochinon entsteht; 3) unterliegt der so gebildete Thioäther des Chinons (II) einer inneren Wasserabspaltung zu III:



Der gelbe kryst. Niederschlag $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$ (III) erscheint danach einerseits als Abkömmling des Chinonimins, andererseits als Derivat des Benzo-*p*-thiazins. Das Mol.-Gew. (ber. 237) haben wir in Pyridinlösung nach Barger-Rast³⁾ bestimmt, wobei die geringe Löslichkeit es nur erlaubte festzustellen, daß der Wert mit Sicherheit unter 400 liegt. Eine intermolekulare Abspaltung von H_2O aus II, unter Bildung eines hochmolekularen Kondensationsproduktes, war im Hinblick auf die geringe Löslichkeit des gelben Niederschlags naheliegend. Die direkten Mol.-Gew.-Bestimmungen sprechen jedoch für III.

Beschreibung der Versuche.

Cystein + Chinon: In eine Lösung von 108 mg Chinon (1 Millimol) in 20 ccm Wasser läßt man die Lösung von 88 mg Cysteinhydrochlorid + H_2O (0.5 Millimole), in 10 ccm Wasser unter Umschwenken langsam einlaufen. Es tritt sofort Braunfärbung ein, und nach wenigen Sek. fällt ein dunkler, flockiger Niederschlag aus, der abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird (37 mg). Der Chinongeruch verschwindet bei der Reaktion völlig. Aus dem Filtrat ließ sich auch mit Chloroform kein Chinon extrahieren. Die Extraktion des Filtrats mit

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 175070. E. Gebauer-Fuelnegg u. H. Jarsch, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2451 [1930]; Monatsh. Chem. 56, 317 [1930]. Th. Posner, A. 336, 85 [1904]. W. Scharwin u. A. Lukin, Journ. Russ. physik.-chem. Ges. 59, 217 [1927]; zit. nach C. 1927 II, 1147. H. Th. Clarke u. S. Smiles, Journ. Chem. Soc. London 99, 1535 [1911]. R. Shibata, Technol. Rep. Tôhoku Imp. Univ. Sendai 7, 53 [1928]; zit. nach C. 1928 I, 2619. J. Rzymkowski, Ztschr. Elektrochem. 31, 371 [1925].

³⁾ K. Rast, B. 54, 1979 [1921].

Äther lieferte 56 mg (0.5 Millimole) Hydrochinon vom Schmp. 171° bis 173°. Der Niederschlag ist in verd. Alkalien mit braunvioletter Farbe löslich und fällt auf Zusatz von Säure erneut aus. Mit konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure erhält man preußischblaue Färbung, ohne daß viel in Lösung geht.

$C_9H_7O_3NS$ (209.2). Ber. C 51.67, H 3.37, N 6.70, S 15.32.
Gef. C 51.12, 51.36, H 3.55, 3.59, N 6.78, 6.56, S 15.54, 15.91.

Die Analysenwerte sind von den Darstellungsbedingungen abhängig. Schlechte Werte ließen sich durch Umfällen mit verd. Alkali und Säure nicht verbessern.

Cysteinäthylester + Chinon: Zu einer Lösung von 540 mg Chinon (5 Millimole) in 500 ccm Wasser ließen wir unter Rühren eine Lösung von 510 mg Cysteinäthylesterhydrochlorid (91-proz. an SH laut Titration mit Porphyrindin = 2.5 Millimole SH-Verbindung) in 200 ccm Wasser langsam laufen. Der Chinongeruch verschwand schnell. Nach 6—8 Stdn. hatten sich an der Gefäßwand 190—200 mg (33% d. Th.) ockergelbe, feine Nadelchen abgesetzt. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz allmählich (gegen 300°). Sie ist in wiederholten Ansätzen ohne weitere Reinigung praktisch analysenrein erhalten worden. Für ein 2-mal aus konz. Salzsäure durch Verdünnen mit Wasser umgefälltes Präparat wurde gefunden:

$C_{11}H_{11}O_3NS$ (237.3).
Ber. C 55.68, H 4.67, N 5.90, S 13.51, OC_2H_5 18.97.
Gef. C 55.69, 55.39, H 4.31, 4.52, N 5.96, 5.80, S 13.51, 13.68, OC_2H_5 18.30, 18.52.

Etwas weniger rein, aber in besserer Ausbeute erhält man die Verbindung aus 432 mg Chinon und 450 mg Cysteinäthylester (84-proz. an SH) in nur 200 ccm Wasser: 332 mg gelber kryst. Niederschlag = 70% d. Th. und 182 mg Hydrochinon = 83% d. Theorie.

111. Ladislaus Vargha: Die Konstitution von Monobenzal-*d*-sorbit. Bemerkungen zu einer Mitteilung von P. J. van der Laan und L. P. van der Mijll Dekker*).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Kgl. Ungar. Franz-Josef-Universität, Kolozsvár.]
(Eingegangen am 11. August 1944.)

Zu der in der Überschrift genannten Arbeit der holländischen Autoren ist zu bemerken, daß die Konstitution des Monobenzal-sorbit als 2.4-Monobenzal-*d*-sorbit von mir schon im Jahre 1935 endgültig bewiesen worden ist¹⁾. Die von mir aufgestellte Formel konnten etwas später F. Micheel und K. Hasse auf anderem Wege vollauf bestätigen²⁾. Meine späteren Untersuchungen über Derivate des Monobenzal-sorbit gründen sich ebenfalls auf die erwähnte Konstitution³⁾. Die Veröffentlichung der Versuche von P. J. van der Laan und L. P. van der Mijll Dekker über die Konstitution des Monobenzal-sorbit läßt sich somit nur so erklären, daß meine früheren Mitteilungen den genannten Autoren entgangen sind.

*) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 824 [1943]; C. 1944 I, 1381.

1) B. 68, 1377 [1935].

2) B. 68, 1582 [1935].

3) L. Vargha u. T. Puskás, B. 76, 859 [1943].