

## Die Oxydationsproducte der Mercaptursäuren.

Von

Georg König.

(Mitgetheilt von E. Baumann<sup>1)</sup>.)

(Der Redaction zugegangen am 25. April 1892.)

Nach Verfütterung von Chlor-, Brom- oder Jod-Benzol werden im Organismus von Hunden eigenartige schwefelhaltige Verbindungen erzeugt, welche mit Glycuronsäure gepaart als sehr stark linksdrehende Substanzen im Harn der Thiere auftreten<sup>2)</sup>. Letztere werden durch verdünnte Mineralsäuren schon in der Kälte in Glycuronsäure und in schwer lösliche Säuren gespalten, welche letztere Baumann und Preusse<sup>3)</sup> wegen ihrer Fähigkeit, mit Alkalien Mercaptan abzuspalten, Mercaptursäuren benannt haben.

Von diesen Säuren sind bis jetzt die Chlor-<sup>4)</sup>, Brom-<sup>5)</sup> und Jod<sup>6)</sup>-Phenylmercaptursäure und die halogenfreie Phenylmercaptursäure<sup>5)</sup>,  $C_{11}H_{13}SNO_5$ , dargestellt und untersucht worden.

Baumann und Preusse<sup>5)</sup> erkannten die nahen Beziehungen der Mercaptursäuren und des Cystins und Baumann<sup>7)</sup>

1) Auszug aus der Dissertation des Verf., Erlangen 1887.

2) Baumann, diese Zeitschr., Bd. 8, S. 190.

3) D. Chem. Ges., Bd. 12, S. 806; diese Zeitschr., Bd. 5, S. 309.

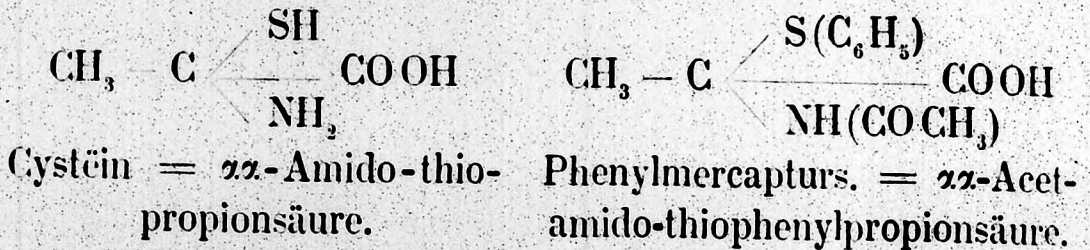
4) Jaffé, D. Chem. Ges., Bd. 12, S. 1092.

5) Baumann u. Preusse, ebendas., Bd. 12, S. 806; diese Zeitschr. Bd. 5, S. 309 ff.

6) Schmitz, Ueber p-Jodphenylmercaptursäure, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1886.

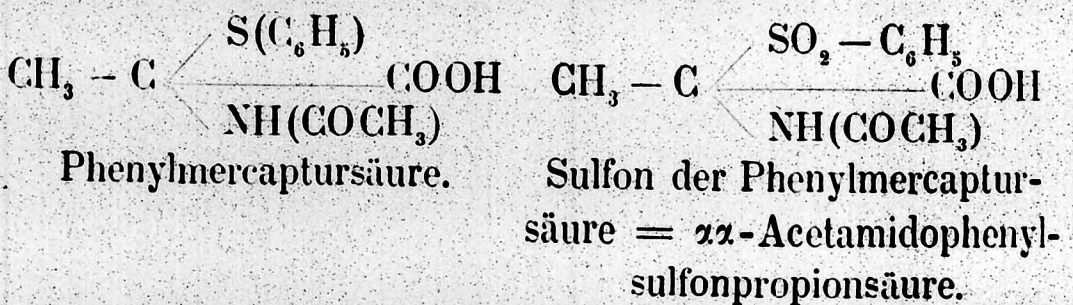
7) Diese Zeitschr., Bd. 8, S. 299.

zeigte, dass dieselben Substitutionsproducte des durch Reduction aus dem Cystin gebildeten Cystëins sind. Diese nachstehenden Constitutionsformeln der Mercaptursäuren und des Cystëins, welche von Baumann<sup>1)</sup> und Preusse (l. c.) begründet worden sind, bringen die Beziehungen dieser Körper zu einander zu einem einfachen und klaren Ausdruck:



In den aus den Halogenbenzolen gebildeten Chlor-, Brom- und Jod-Phenylmercaptursäuren befindet sich das Halogen stets in der Parastellung (Baumann u. Preusse, l. c.).

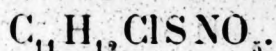
Vor einiger Zeit hat Baumann<sup>2)</sup> beobachtet, dass die Mercaptursäuren mit Permanganat oxydirt<sup>1)</sup> werden<sup>1)</sup> können, ohne dass Zerfall derselben eintritt, und erkannte, dass diese Oxydationsproducte nichts Anderes als die Sulfone der Mercaptursäuren sind. Der Phenylmercaptursäure entspricht als Sulfon die Phenylsulfonacetamidopropionsäure:



Im Folgenden werden die aus den Mercaptursäuren gebildeten Sulfone, welche zu den leicht verseifbaren Sulfonen gehören, beschrieben. Dabei galt es zunächst, die Bedingungen dieser Oxydation, welche nicht so leicht wie bei den meisten anderen Sulfiden sich ausführen lässt, genauer zu ermitteln. Für die Gewinnung der Mercaptursäuren bediente ich mich der von Baumann und Preusse (l. c.) und von Schmitz (l. c.) angegebenen Methoden.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr., Bd. 8, S. 299.

<sup>2)</sup> D. Chem. Ges., Bd. 18, S. 892.

***α*-Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure:**

Als Oxydationsmittel ist nur verwendbar das Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt man dieses in stark alkalischer Lösung auf eine Mercaptursäure einwirken, so tritt völliger Zerfall ein unter Bildung von Chlorbenzolsulfonsäure. Ebenso wenig gelingt eine glatte Oxydation in der neutralen oder schwach sauren Lösung.

Nach mehreren Versuchen wurde ein Verfahren ermittelt, nach welchem eine ziemlich glatte Oxydation erzielt wird. Es ist für den Verlauf derselben von grösster Wichtigkeit, dass die Lösung eine bestimmte geringe Menge von freiem Alkali enthält, stark verdünnt ist und nicht erwärmt wird. Fehlt das freie Alkali, so geht die Reaction nicht zu Ende, während zugleich eine Zersetzung der zuerst gebildeten Producte eintritt.

10 gr. Chlorphenylmercaptursäure wurden in der zur Neutralisation erforderlichen Menge Normalkalilauge (36,5 ccm.) gelöst, und diese Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von 2 ccm. der Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Diese Lösung des Kaliumsalzes wurde sodann auf etwa 2 Liter verdünnt und hierzu in kleinen Portionen von je 10 ccm. von einer 5 procentigen Permanganatlösung so lange hinzugefügt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Dieser Punkt wurde erreicht, nachdem 8 gr. Permanganat verbraucht waren.

Die trübe Flüssigkeit blieb nunmehr einen Tag lang sich selber überlassen, nach welcher Zeit sie sich vollständig entfärbt und geklärt hatte. Nachdem dieselbe vom abgeschiedenen Braunstein durch Filtration getrennt worden war, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingeeengt. Der kaum gelblich gefärbte Rückstand wurde dann mit dem dreifachen Volumen Alkohol aufgenommen, und das sich hierdurch abscheidende schwefelsaure Kali abfiltrirt. Die alkoholische Lösung des Oxydationsproductes wurde sodann abgedunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit etwa 10 ccm. Salzsäure stark angesäuert. Aus der Anfangs

milchig trüben Flüssigkeit schied sich im Laufe eines Tages eine krystallisirende Substanz ab, die durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wurde.

Die Ausbeute an reiner Säure betrug 7,2 gr., also 72% der angewandten Substanz.

Wie bereits erwähnt, wurden zur Oxydation der 10 gr. Chlorphenylmercaptursäure 8 gr. Permanganat verbraucht. Zieht man in Betracht, dass bei der Oxydation in alkalischer Lösung je 2 Moleküle des Letzteren 3 Atome Sauerstoff abgeben, so berechnet sich die verbrauchte Menge Sauerstoff aus obigen 8 gr. auf 1,2 gr., die von den 10 gr. der Mercaptursäure aufgenommen wurden, da sich ein weiteres Oxydationsproduct nicht nachweisen liess. Verrechnet man dieses auf das Moleculargewicht der Chlorphenylmercaptursäure, so erhält man die Zahl 32,8, oder 1 Molekül der Säure hat 2 Atome Sauerstoff aufgenommen, wofür auch die ausgeführten Analysen sprechen.

Die Verbrennungen zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden hier, wie in allen übrigen Fällen, mit chromsaurem Blei, unter Vorlegung einer 10 cm. langen Kupferspirale vorgenommen. Es zeigte sich hierbei häufig ein etwas zu hoher Kohlenstoffgehalt, trotz der grössten angewandten Vorsicht. Wahrscheinlich spielt hier das Halogen eine Rolle, indem sich vielleicht in geringer Menge Halogenwasserstoff bildet, der von der Kalilauge zurückgehalten wird. Ueberhaupt boten sowohl die Verbrennungen, als auch namentlich die Schwefel- und Halogenbestimmungen, wegen der grossen Widerstandsfähigkeit dieser Körper einige Schwierigkeiten. Die Stickstoffbestimmungen wurden nach Dumas ausgeführt. Schwefel und Halogen wurden zu gleicher Zeit nach der Carius'schen Methode bestimmt: Die nicht mehr als 0,2 gr. betragende Menge der Substanz wurde mit 3 ccm. rauchender Salpetersäure und etwas Silbernitrat in ein Rohr eingeschlossen und einen Tag lang auf 300° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden die entwickelten Gase durch Oeffnen entfernt, und nach wieder erfolgtem Zuschmelzen das Rohr

von Neuem einer Temperatur von 300° ausgesetzt. Nur auf diese Weise konnte man überzeugt sein, dass die Oxydation eine vollkommene war, da die Salpetersäure in der Kälte auf die Substanz überhaupt gar nicht einwirkt. Der Röhreninhalt wurde sodann behutsam ausgespült und, behufs Lösung des sich bildenden schwefelsauren Silbers, mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf wurde von Halogensilber abfiltrirt und dieses wie gewöhnlich geglüht und gewogen. Im Filtrate wurde zunächst das überschüssige Silbernitrat mit Salzsäure ausgefällt. Nach nochmaliger Filtration wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne verdampft, der aus freier Schwefelsäure bestehende Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryum gefällt.

Die auf diese Art ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

- I. 0,209 gr. Substanz ergaben 0,3365 gr. Kohlensäure und 0,0776 gr. Wasser, entsprechend 43,43% Kohlenstoff und 4,12% Wasserstoff.
- II. 0,278 gr. Substanz lieferten bei 26° C. und 741 mm. Barometerstand 12 cbcm. Stickstoff, entsprechend 4,62% N.
- III. Endlich resultirten aus 0,1904 gr. Substanz 0,0906 gr. AgCl und 0,1389 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 11,77% Chlor und 10,38% Schwefel.

Die so gefundenen Werthe stellen sich den von der Theorie für die Formel C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ClSNO<sub>5</sub> verlangten Procentzahlen gegenüber wie folgt:

		Berechnet %:	Gefunden %:
C <sub>11</sub>	132	43,21	43,43
H <sub>12</sub>	12	3,93	4,12
Cl	35,5	11,62	11,77
S	32	10,47	10,38
N	14	4,56	4,62
O <sub>5</sub>	80	26,21	—
	<hr/>	<hr/>	
	305,5	100,00.	

Das Oxydationsproduct enthält somit 2 Atome Sauerstoff mehr, als die entsprechende Mercaptursäure, und ist, wie im Folgenden gezeigt werden wird, das Sulfon der Chlorphenylmercaptursäure. Es kommt ihm daher die Bezeichnung einer  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure zu.

Die neue Säure unterscheidet sich von dem Ausgangsproduct dadurch, dass sie beim Erwärmen mit Natronlauge kein Mercaptan mehr abspaltet, dessen Anwesenheit man nach Ansäuern und Erwärmen durch Bleipapier erkennt, welches durch Mercaptane gelb gefärbt wird. Welche Producte hierbei aus dem Sulfon entstehen, wird später gezeigt werden.

Wenn bei der Oxydation in der angegebenen Weise verfahren wird, so bilden sich ausser dem obigen Körper keine anderen Producte. Die Ausbeute ist indessen keine quantitative, weil die gebildete Säure durch die zu ihrer Isolirung benutzten starken Mineralsäuren eine theilweise Zersetzung erleidet, und ein anderer, wenn auch nur geringer Theil, in der Mutterlauge bei der Krystallisation verloren geht.

Die  $\alpha$ -Acetamido-*p*-chlorphenylsulfonpropionsäure krystallisirt in schönen, oft centimeterlangen, farblosen, dünnen Prismen oder rhombischen Blättchen, die bei 177° unter Kohlensäure und Essigsäureentwicklung schmelzen. Sie löst sich in 45 Theilen heissen, in 700 Theilen kalten Wassers. In Aether, Benzol und Chloroform ist sie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen prachtvoll blau gefärbt. Diese Farbenerscheinung ist fast allen Gliedern dieser Gruppe von Schwefelverbindungen eigen und kann als Erkennungszeichen derselben dienen. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung wieder.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht in der Hitze eine intensive Braunfärbung wahrscheinlich unter theilweiser Anhydridbildung. Beim Erwärmen mit Alkalien und Mineralsäuren treten tiefgreifende Zersetzungen ein, die späterhin eine Erörterung erfahren werden.

#### **Salze der $\alpha$ -Acetamido-*p*-chlorphenylsulfonpropionsäure.**

Dieselbe ist eine starke einbasische Säure, deren Alkalisalze sich in Wasser leicht lösen und aus den stark eingedampften Lösungen krystallisiren.

Das Bariumsalz,  $(C_{11}H_{11}ClSNO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ , wurde durch Neutralisiren der in Wasser gelösten Säure mit Aetzbaryt und Eindampfen erhalten. Es stellt ein weisses Krystallmehl dar, aus verfilzten, mikroskopisch kleinen, oft sternförmig gruppirten Nadeln bestehend, die sich in Wasser leicht lösen und an der Luft verwittern.

#### Krystallwasserbestimmung.

0,506 gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei  $105^\circ$  0,0179 gr. oder in Procenten 3,5. Auf  $1\frac{1}{2}$  Molekül Krystallwasser berechnet würde der Verlust  $3,45\%$  betragen.

#### Barytbestimmung.

0,4462 gr. des wasserfreien Salzes wurden in Wasser gelöst und heiss mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Es resultirten 0,141 gr.  $BaSO_4$ , entsprechend  $18,5\%$  Barium. Verlangt werden für obige Formel  $18,33\%$  Barium.

#### Das Silbersalz, $C_{11}H_{11}ClSNO_3Ag$ ,

wurde durch Fällen einer Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit ammoniakalischem Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten. Dasselbe ist krystallwasserfrei und besteht aus kleinen, verfilzten Nadeln, die sich am Lichte schwärzen. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde die erwärmte wässrige Lösung mit Salzsäure gefällt:

0,2103 gr. ergaben 0,073 gr. Chlorsilber, entsprechend  $26,12\%$  Silber. Obige Formel verlangt  $26,24\%$  Silber.

Die Salze der Schwermetalle sind in Wasser theilweise löslich, theils unlöslich, meist amorph. Eine 3procentige Lösung des neutralen Kaliumsalzes ergab mit Eisenoxydul- und Oxydsalzlösungen gelbbraune amorphe Niederschläge. Die Blei- und Quecksilbersalze sind weiss und amorph; das Kupfersalz ist von zeisiggrüner Farbe und krystallwasserhaltig.

**Aethylester der  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure.**



Zur Darstellung des Aethylesters wurden 1,5 gr. der  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure in überschüssigem absolutem Alkohol gelöst, und in diese Flüssigkeit trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnte Lösung wurde alsdann mit kohlensaurem Ammon bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Hierbei schied sich der Ester in kleinen, durchsichtigen, farblosen Nadeln aus. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung oder Abscheidung der unveränderten Säure. Es war somit die Aetherbildung glatt von Statten gegangen.

Der Aethylester bildet kleine prismatische Nadeln, die bei  $165^\circ$  unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. Dieselben lösen sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Aether, Chloroform und Alkohol. Aus diesen Lösungen scheiden sie sich beim Verdunsten in meist büschelförmig gruppirten Nadeln wieder ab. Eine Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0,2068 gr. Substanz lieferten 0,353 gr. Kohlensäure und 0,095 gr. Wasser, entsprechend 46,53% Kohlenstoff und 5,10% Wasserstoff.  
 II. Ferner resultirten aus 0,2248 gr. Substanz 0,0965 gr. AgCl, und 0,1592 gr. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 10,613% Cl und 9,73% S.

Zusammenstellung mit den der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClSNO}_5$  entsprechenden Zahlen wie folgt:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$\text{C}_{13}$	156	46,78	46,53
$\text{H}_{16}$	16	4,80	5,10
Cl	35,5	10,64	10,61
S	32	9,60	9,73
N	14	4,19	—
$\text{O}_5$	80	23,98	—
	333,5	100,00.	

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zeigt der Aethylester keine Farbenerscheinung.

Versuche, das Chlorid und das Amid der  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure auf bekanntem Wege dar-



zustellen, führten zu keinem Resultate. Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte auf die Säure überhaupt nicht ein; beim Erwärmen wird ein Theil der Letzteren weiter zerlegt, ein anderer kann wieder gewonnen werden.

**$\alpha$ -Acetamido-p-bromphenylsulfonpropionsäure.**



Da mir ausser der Chlorphenylmercaptursäure auch die entsprechenden Brom- und Jodderivate zur Verfügung standen, schien es mir von Interesse, auch auf Letztere Oxydationsmittel einwirken zu lassen. Es zeigte sich dabei, dass die Bromphenylmercaptursäure sich noch leichter als die Chlorverbindung durch übermangansaures Kalium in das entsprechende Sulfon verwandeln lässt. Bei der Jodphenylmercaptursäure gelingt dieses hingegen nur theilweise, und zwar auch dann nur, wenn man in sehr grosser Verdünnung arbeitet. Ein grosser Theil der Säure wird dabei unter Jodabscheidung zersetzt.

Die Ausbeute betrug bei der Bromverbindung 91%, bei der Jodverbindung hingegen nur 32% vom Gewichte der Mercaptursäuren.

Die  $\alpha$ -Acetamido-p-bromphenylsulfonpropionsäure bildet, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, schöne farblose prismatische Säulen, die sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen. Sie sind ferner leicht löslich in Alkohol, jedoch kaum in Aether, Chloroform und Benzol.

Dieselben schmelzen bei 170° bis 171°, indem unter Braunfärbung Kohlensäure und Essigsäure entweichen. Beim Erwärmen in concentr. Schwefelsäure tritt eine Blaufärbung ein, die sich durch einen Stich in's Grünliche von der der Chlorverbindung unterscheidet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

- I. 0,2414 gr. Substanz gaben 0,336 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0813 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 37,95% C und 3,74% H.
- II. Ferner lieferten 0,1834 gr. Substanz 0,1203 gr.  $\text{BaSO}_4$  und 0,0982 gr.  $\text{AgBr}$ , entsprechend 9,02% Schwefel und 22,78% Brom.
- III. Endlich gewann man aus 0,224 gr. Substanz bei 13° C. und 733 mm. Barometerstand 7,6 cbcm. Stickstoff, entsprechend 3,85%.

Zusammenstellung und Vergleichung der gefundenen mit den der Formel  $C_{11}H_{12}BrNSO_5$  entsprechenden Procentzahlen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$C_{11}$	132	37,72	37,95
$H_{12}$	12	3,43	3,74
Br	80	22,95	22,78
S	32	9,15	9,03
N	13	4,00	3,85
$O_5$	80	22,85	—
	350	100,00	

Die  $\alpha$ -Acetamido-*p*-bromphenylsulfonpropionsäure ist in ihren Salzen durchaus ähnlich der gechlorten Verbindung.

Das Bariumsalz,  $(C_{11}H_{11}BrSNO_5)_2Ba + 4H_2O$ , löst sich leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung beim Eindampfen in seidenglänzenden, etwas verfilzten, oft zu Drusen vereinigten Nadeln. Dieselben enthalten 4 Moleküle Krystallwasser.

#### Krystallwasserbestimmung.

0,3663 gr. Substanz verloren bei  $110^\circ$  0,029 gr. Wasser, entsprechend 7,92%. 4 Moleküle Krystallwasser würden 7,93% ausmachen.

#### Barytbestimmung.

0,1655 gr. des wasserfreien Salzes ergaben 0,046 gr.  $BaSO_3$ , entsprechend 16,34% Barium. Obige Formel verlangt 16,4% Ba.

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{11}BrSNO_5Ag$ , krystallisirt wasserfrei beim vorsichtigen Eindampfen seiner wässerigen Lösung in kleinen prismatischen Nadeln, die sich in Wasser schwer, leichter in Ammoniak und Salpetersäure lösen.

#### Silberbestimmung.

0,2445 gr. des Salzes ergaben 0,0765 gr.  $AgCl$ , entsprechend 23,55% Ag. Aus obiger Formel berechnen sich 23,63% Silber.

#### $\alpha\alpha$ -Acetamido-*p*-jodphenylsulfonpropionsäure.



Dieselbe ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die entsprechenden anderen Halogenverbindungen, während die

nicht oxydirte jodhaltige Verbindung in Wasser schwerer löslich als die Chlor- und Bromphenylmercaptursäure ist. Sie krystallisirt beim Erkalten der concentr. heissen wässerigen Lösung in zolllangen verfilzten Nadeln, von seidenartigem Glanze. Dieselben schmelzen bei 169—170° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Das Jod ist in dieser Säure nur wenig fest gebunden. Bei der Oxydation wird immer ein Theil des Halogens abgespalten; dasselbe erfolgt, wenn man die Säure mit Reductionsmitteln oder concentrirter Schwefelsäure behandelt.

Die Salze entsprechen in der Löslichkeit denen der zuvor beschriebenen Säuren.

Zum Ueberfluss wurde eine Analyse auch von dieser Säure ausgeführt:

- I. 0,1916 gr. Substanz lieferten 0,235 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0585 gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 33,45% C und 3,392% H.
- II. Ferner ergaben 0,2634 gr. Substanz 0,1531 gr. BaSO<sub>4</sub> und 0,1536 gr. AgJ, entsprechend 8,003% S und 31,61% Jod.
- III. Endlich resultirten aus 0,3015 gr. Substanz bei 14° C. und 730 mm. Barometerstand 8,8 cbem. N = 3,36% N.

Zusammenstellung der gefundenen mit den der Formel C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>SJNO<sub>5</sub> entsprechenden Werthen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
C <sub>11</sub>	132	33,25	33,45
H <sub>12</sub>	12	3,02	3,39
J	127	31,99	31,61
S	32	8,06	8,00
N	14	3,53	3,36
O <sub>5</sub>	80	20,15	—
	397	100,00.	

#### *aa*-Acetamidophenylsulfonpropionsäure.



Um die Untersuchungen der Mercaptursäuren Oxydationsmitteln gegenüber vollständig zu erschöpfen, schien es mir angebracht, zu ermitteln, ob die halogenfreie Mercaptursäure, welche nach der Angabe von Baumann durch ihre grössere Unbeständigkeit von den halogenhaltigen Säuren sich unterscheidet, auch oxydirt werden kann, und ob man in diesem

Falle das gebildete Sulfon auch durch Reduction der oben beschriebenen halogenisirten Säuren gewinnen könne. Die Versuche haben hierbei durchaus positive Resultate ergeben.

Durch Verfütterung von reinem Benzol gelingt es nicht, wie nach Eingabe von Halogenbenzolen, aus dem Harne eine den Mercaptursäuren entsprechende halogenfreie Säure zu isoliren.

Letztere gewinnt man jedoch leicht nach Angabe von Baumann und Preusse<sup>1)</sup> beim Behandeln von Brommercaptursäure mit Natriumamalgam in der Kälte.

Ich benutzte zur Reduction die Jodverbindung mit der Vorsicht, das gebildete Alkali von Zeit zu Zeit mittelst verdünnter Schwefelsäure abzustumpfen. Die Reduction vollzog sich so in der Kälte zwar sehr langsam und war erst nach acht Tagen beendigt; hingegen war die Ausbeute quantitativ, denn es resultirten aus 10 gr. Jodphenylmercaptursäure 6,2 gr. Phenylmercaptursäure (Schmp. 140°). Die theoretische Ausbeute würde 6,5 gr. betragen.

Die Oxydation wurde wie bei den Halogensubstitutionsproducten ausgeführt, die Ausbeute betrug hierbei 90% der angewandten Substanz.

Die neue Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen prismatischen zugespitzten Krystallen, die bei 183° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erhitzen tritt Braunfärbung unter Kohlensäure- und Essigsäureentwicklung ein.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von kaltem Alkohol wird nur wenig aufgenommen, beim Erwärmen tritt hingegen reichliche Lösung ein. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Letztere braunroth.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

- I. 0,2024 gr. Substanz lieferten 0,365 gr. CO<sub>2</sub> und 0,09 gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 49,18% C und 4,98% H.
- II. Ferner ergaben 0,2158 gr. Substanz bei 16,9° C. und 729 mm. Barometerstand 10,4 ccm. Stickstoff, entsprechend 5,383% N.
- III. Endlich resultirten aus 0,1728 gr. Substanz 0,14925 gr. BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 11,9% S.

<sup>1)</sup> L. c.

Zusammenstellung der gefundenen Werthe mit den der Formel  $C_{11}H_{13}SNO_5$  entsprechenden Procenten:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$C_{11}$	132	48,71	49,18
$H_{13}$	13	4,8	4,94
S	32	11,8	11,9
N	14	5,17	5,38
$O_5$	80	29,52	—
	271	100,00.	

Die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

Das Bariumsalz,  $(C_{11}H_{12}SNO_5)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$ , erhält man beim Verdunsten einer wässerigen Lösung in kleinen, mikroskopischen Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

#### Analyse:

0,4526 gr. des lufttrockenen Salzes verloren bei  $110^\circ$  0,0064 gr. Wasser = 1,4%.

0,4462 gr. des wasserfreien Salzes gaben 0,1525 gr.  $BaSO_4$  = 20,1% Ba.

	Gefunden:	Berechnet:
Wasser	1,41%	1,31%
Barium	20,1 %	20,23 %

Das Silbersalz,  $C_{11}H_{12}SNO_5Ag$ , krystallisirt wasserfrei in kleinen Nadeln und ist in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich.

#### Silberbestimmung.

0,2155 gr. Substanz ergaben 0,0816 gr.  $AgCl$ , entsprechend 28,5% Ag.

Obige Formel verlangt 28,57% Ag.

Die  $\alpha$ -Acetamidophenylsulfonpropionsäure kann man ausserdem leicht durch Reduction der entsprechenden halogenisirten Säuren in der Kälte erhalten. Besonders gut eignet sich hierzu die Bromverbindung. Die auf diese Weise erhaltene Säure schmilzt in Uebereinstimmung mit der oben beschriebenen bei  $183^\circ$ .

**$\alpha$ -Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure.**

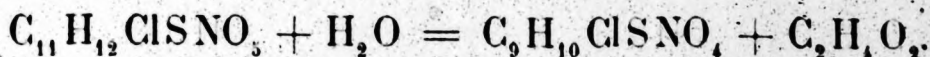
Wie schon angedeutet, tritt beim Kochen der  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure mit Säuren eine Zersetzung ein, welche sich durch das Auftreten von Essigsäure documentirt. Die Reaction verläuft in der Weise, dass sich aus einem Molekül der Säure, unter Aufnahme von einem Molekül Wasser, Essigsäure abspaltet und eine neue Säure sich bildet. Diese Spaltung vollzieht sich beim Kochen mit jeder Mineralsäure; am zweckmässigsten wendet man verdünnte Schwefelsäure an und verfährt in folgender Weise:

6 gr.  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure werden in einem kleinen Kolben, der mit einem Kühler verbunden ist, mit 38 ccm. einer, aus 1 Theil Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser bestehenden, Mischung in gelindes Kochen gebracht. Nachdem die Substanz sich gelöst hat, setzt man das Kochen noch so lange fort, bis die Flüssigkeit anfängt schwach zu opalisiren. Nach etwa 10 Minuten ist dieser Moment unter reichlicher Gasentwicklung erreicht, während zugleich in der Vorlage eine geringe Menge einer stark nach Essigsäure riechenden Flüssigkeit sich angesammelt hat. Setzt man das Kochen zu lange fort, so tritt eine tiefergehende Zersetzung ein, die durch die Bildung von schwefliger Säure angezeigt wird.

Die durch vorsichtiges Kochen erhaltene gelblich gefärbte, kaum trübe Flüssigkeit lässt man erkalten und verdünnt sie mit dem dreifachen Volumen Wasser, worin sie sich leicht löst. Man neutralisirt nun den grösseren Theil der freien Säure mit Ammoniak und übersättigt schliesslich mit kohlensaurem Ammon. Dabei scheidet sich alsbald das Spaltungsproduct an der Oberfläche als eine weisse voluminöse schaumige Masse ab, welche man absaugt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser von anorganischen Beimengungen trennt.

Der so erhaltene neue Körper lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren und stellt die  $\alpha$ -Amido-p-chlor-

phenylsulfonpropionsäure dar, deren Bildung durch folgende Spaltung eintritt:



Aus den angewendeten 6 gr. der Acetamidosaure resultirten 5,02 gr. des Spaltungsproductes, während theoretisch 5,16 gr. entstehen müssten. Die Reaction verläuft hiernach quantitativ.

In dem beim Kochen erhaltenen Destillaté wurde die gebildete Essigsäure, ausser durch den Geruch und die Eisenreaction, durch die Bildung des Silbersalzes nachgewiesen.

0,252 gr. des aus dem Destillat erhaltenen Silbersalzes gaben beim Glühen 0,1626 gr. Silber = 64,56% Ag, essigsaures Silber verlangt 64,66% Ag.

Die Analyse der neuen Säure ergab folgende Zahlen:

- I. 0,233 gr. Substanz lieferten 0,347 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,08 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 40,51% C und 3,809% H.
- II. Ferner ergaben 0,1654 gr. Substanz 0,0888 gr.  $\text{AgCl}$  und 0,1465 gr.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 13,27% Cl und 12,17% S.
- III. Endlich resultirten aus 0,2349 gr. Substanz bei  $13^\circ\text{C}$ . und 729 mm. Barometerstand 10,8 cbcm. Stickstoff = 5,13% N.

Zusammenstellung der gefundenen mit den für die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{SClNO}_2$  berechneten Werthen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$\text{C}_9$	108	40,98	40,56
$\text{H}_{10}$	10	3,80	3,81
S	32	12,16	12,17
Cl	35,5	13,45	13,27
N	14	5,32	5,13
$\text{O}_2$	64	24,28	—
	263,5	100,00	

Die  $\alpha$ -Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure bildet kleine Prismen, oder, aus heissem Wasser unkrystallisirt, kleine rautenförmige Blättchen mit oft abgestumpften Ecken. Dieselben sind sehr leicht, von perlmutterähnlichem Glanze und fühlen sich trocken etwas fettig an. Sie lösen sich in heissem Wasser reichlich, aber sehr langsam, da sie nur schwierig vom Wasser benetzt werden. In kaltem Wasser

sind sie wenig, nämlich erst in 1400 Theilen löslich. In Weingeist, selbst in kochendem, tritt keine Lösung ein, ebenso wenig in Aether, Chloroform und Benzol. Sie schmelzen bei 156°. Es tritt hierbei eine Zersetzung ein, indem zunächst Kohlensäure, hierauf Ammoniak entweichen.

Das erhaltene Spaltungsproduct zeigt als Amidosäure sowohl saure als basische Eigenschaften. Es löst sich daher leicht in conc. Schwefelsäure, welche Lösung beim Erwärmen sich violett färbt. In conc. Salzsäure ist es beim Erwärmen leicht löslich. Lässt man diese Lösung langsam erkalten, so krystallisirt die salzsaure Verbindung in mehr als zolllangen, feinen, büschelförmig gruppirten, seidenartigen Nadeln aus. Dieses Salz ist jedoch wenig beständig, denn schon beim Lösen in Wasser wird die Salzsäure wieder abgespalten.

In fixen Alkalien und Ammoniak ist die Amidosäure leicht löslich, erleidet aber beim Erwärmen eine tiefgreifende Zersetzung unter Ammoniakentwicklung. Die ammoniakalische Lösung gibt nach Verjagung des überschüssigen Alkalis mit essigsäurem Kupfer einen hellblauen Niederschlag, der sich in Ammoniak löst und die Zusammensetzung  $(C_9H_9ClSNO_4)_2Cu$  besitzt.

Die übrigen halogenphenylsulfonirten Säuren, sowie die halogenfreie Säure verhalten sich Mineralsäuren gegenüber ganz analog der  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure. Die  $\alpha$ -Amidophenylsulfonpropionsäure unterscheidet sich von den übrigen durch ihre leichte Löslichkeit in Wasser. Dieselbe krystallisirt nur schwierig in kleinen Nadeln, die nur unrein erhalten wurden.

**Die  $\alpha\alpha$ -Amido-p-bromphenylsulfonpropionsäure,**



krystallisirt wie die entsprechende Chlorverbindung, mit der sie auch in ihrem Verhalten vollständig übereinstimmt. Ein Unterschied besteht in ihrer Eigenschaft, conc. Schwefelsäure beim Erwärmen röthlichbraun zu färben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 163—164°.



Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0,2124 gr. Substanz lieferten 0,069 gr.  $H_2O$  und 0,2754 gr.  $CO_2$ , entsprechend 3,61% H und 35,31% C.
- II. 0,2502 gr. Substanz ergaben bei 18,2° C. und 731 mm. Barometerstand 11 chem. Stickstoff = 4,86% N.
- III. Endlich resultirten aus 0,1706 gr. Substanz 0,1036 gr. AgBr und 0,1278  $BaSO_4$ , entsprechend 25,84% Brom und 10,30% Schwefel.

Zusammenstellung der gefundenen mit den der Formel  $C_9H_{10}SNBrO_4$  entsprechenden Zahlen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$C_9$	108	35,06	35,31
$H_{10}$	10	3,25	3,61
S	32	10,39	10,30
N	14	4,55	4,86
Br	80	25,97	25,84
$O_4$	64	20,78	—
	308	100,00.	

### Zurückbildung der Acetamidosäure aus der Amidosäure.

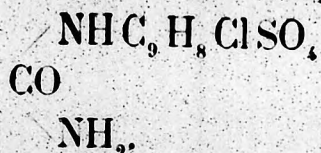
Lässt man Essigsäureanhydrid auf eine der obigen Amidosäuren einwirken, so tritt beim Erwärmen unter Braunfärbung Zersetzung ein. In mässiger Verdünnung mit Benzol gelang es jedoch, nach mehreren vergeblichen Versuchen, die Acetylverbindung auf folgendem Wege nach der Methode von Curtius<sup>1)</sup> zu erhalten.

$\frac{1}{2}$  gr.  $\alpha$ -Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure wurde mit 10 gr. Benzol und 3 gr. Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Rückflusskühler eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit nahm hierbei eine etwas gelbliche Färbung an, während scheinbar die suspendirte Substanz keine Veränderung erlitten hatte. Nach dem Abfiltriren der Letzteren und schwachem Erwärmen, behufs Befreiung von anhaftendem Benzol, zeigte dieselbe jedoch, zum Unterschiede von der Amidosäure, stark saure Eigenschaften und löste sich daher leicht in kohlensaurem Natron. Aus dieser Lösung erhielt man beim Ansäuern mit Salzsäure

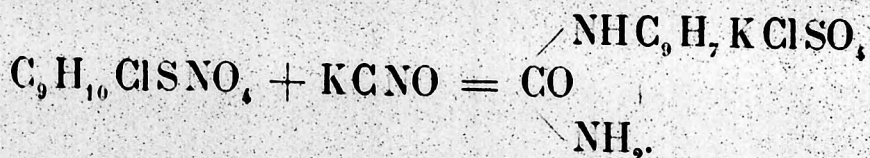
<sup>1)</sup> Vergl. Curtius, D. chem. Ges., Bd. 16, S. 654.

einen geringen Niederschlag, der jedoch genügte, um, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, die zurückgebildete  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure wieder erkennen zu lassen. Der Schmelzpunkt lag in Uebereinstimmung mit dem der Letzteren bei  $177^{\circ}$ .

**Uramido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure.**



Als Amidosäure ist die Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure, sowie die ihr entsprechenden anderen halogenhaltigen und halogenfreien Verbindungen geeignet, analog der Bildung der Hydantoinsäure aus Glycocoll, durch Addition von Isocyanensäure, einen zusammengesetzten Harnstoff zu bilden. Diese Anlagerung erfolgt dabei gemäss folgender Gleichung:



Der Process wurde auf folgende Art eingeleitet:

1 gr. der Amidosäure wurde in 20 ccm. Wasser vertheilt und mit 4 gr. cyansaurem Kali mässig erwärmt. Es trat alsbald Lösung ein unter Gelbfärbung der Flüssigkeit. Nachdem man sich durch Zusatz von Essigsäure zu einer geringen Probe durch Klarbleiben derselben überzeugt hatte, dass keine unzersetzte Amidosäure mehr vorhanden, wurde die gesammte Flüssigkeit mit Salzsäure stark angesäuert und sich selbst überlassen.

Nach einiger Zeit schied sich die gebildete Uramidosäure in weisslichen Flocken ab. Dieselben wurden abfiltrirt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die erhaltene Säure bildet prismatische, oft sternförmig gruppirte kleine Nadeln, die bei  $173^{\circ}$  bis  $174^{\circ}$  unter gleichzeitiger Zersetzung schmelzen. Dieselben lösen sich kaum in kaltem, hingegen leicht in heissem Wasser und Alkohol. In

Aether und Chloroform sind sie unlöslich. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt ertheilen sie derselben eine prachtvolle Blaufärbung.

Von concentrirter Salpetersäure werden sie in der Kälte stürmisch oxydirt, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Sulfonen, die nur gelöst werden und beim Verdünnen mit Wasser als solche wieder ausfallen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0,2418 gr. Substanz lieferten bei 12° C. und 743,5 mm. Barometerstand 19,2 cbem. Stickstoff, gleich 9,22% N.
- II. Ferner resultirten aus 0,1834 gr. Substanz 0,2695 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0605 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 39,16% C und 3,66% H.
- III. Endlich ergaben weitere 0,1535 gr. Substanz 0,1152 gr.  $\text{BaSO}_4$  und 0,0708 gr.  $\text{AgCl}$ , entsprechend 10,31% S und 11,40% Cl.

Zusammenstellung der gefundenen mit den der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SClO}_5$  entsprechenden Zahlen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$\text{C}_{10}$	120	39,15	39,16
$\text{H}_{11}$	11	3,59	3,66
$\text{N}_2$	28	9,15	9,22
S	32	10,45	10,31
Cl	35,5	11,59	11,40
$\text{O}_5$	80	26,07	—
	306,5	100,00	

Behandelt man die  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure auf ähnliche Weise mit cyansaurem Kalir, so erhält man keine Uramidoverbindung, vielmehr fällt auf Zusatz von Salzsäure die unveränderte Säure wieder aus. Es ist diese Thatsache geeignet, die Stelle der Acetyl- und Amidgruppe im Molekül zu erläutern, indem nur diejenigen Amidosäuren, die die Amidgruppe als solche oder alkylirt enthalten, Uramidosäuren zu bilden im Stande sind, während aus Amidosäuren, in denen ein Säureradical ein Wasserstoffatom der Amidgruppe substituirt hat, mit Kaliumcyanat keine Uramidosäuren entstehen.

#### Spaltung durch Alkalien.

Kocht man die  $\alpha$ -Acetamido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure, oder die durch Abspaltung der Acetylgruppe erhaltene

Amidosäure, mit fixen Alkalien, so tritt eine vollständige Zersetzung ein, indem der gesammte Stickstoff in Form von Ammoniak entweicht und das ganze Molekül in seine näheren Componenten zerfällt. Es entstehen hierbei aus der Amidosäure:

Ammoniak, Brenztraubensäure und p-Chlorbenzolsulfinsäure, bei der Acetamidosäure ausser diesen noch Essigsäure.

Zum Nachweis der Spaltungsproducte wurde in folgender Weise verfahren:

Amidochlorphenylsulfonpropionsäure wurde in einem kleinen langhalsigen Kolben mit der zehnfachen Menge Kalilauge von 1,2 spec. Gewicht und der zwanzigfachen Menge Wasser in gelindem Kochen erhalten. Die Anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich alsbald gelblich, während Ammoniak unter starkem Aufschäumen in reichlicher Menge entwich. Im Rückstande blieben die Sulfinsäure und die Brenztraubensäure.

#### Nachweis des Ammoniaks.

Bei einem erneuten Spaltungsversuch wurde aus 1 gr. der Substanz die Menge des gebildeten Ammoniaks genau bestimmt, und zwar derart, dass der Kolben mit einem Kühler verbunden wurde, und so lange destillirt wurde, als noch Ammoniak überging. Letzteres wurde in einer Vorlage von Normalschwefelsäure aufgefangen und der Ueberschuss derselben zurücktitrirt. Es waren auf diese Weise 3,1 cem. Schwefelsäure durch das gebildete Ammoniak neutralisirt worden, was einem Gehalte von 0,0527 gr.  $\text{NH}_3$  entspricht. Der Theorie nach müssten aus 1 gr. obiger Amidosäure 0,055 gr.  $\text{NH}_3$  abgespalten werden.

#### Nachweis der Sulfinsäure.

Um die gebildete Sulfinsäure unter den Spaltungsproducten nachzuweisen, ist es nothwendig, die Einwirkung des Alkalis zu unterbrechen, sobald starkes Aufschäumen eintritt, was nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen der Fall ist. Versetzt man jetzt die erkaltete Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, so bewirkt dieselbe zunächst nur eine

milchige Trübung. Bei längerem Stehen scheiden sich dann allmählig kleine Krystalle ab. Dieselben lassen sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren und schmelzen bei 90°.

Eine Analyse liess folgende Werthe finden:

0,1788 gr. Substanz ergaben 0,266 gr. CO<sub>2</sub> und 0,046 gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 40,6% C und 2,84% H.

Die erhaltenen Krystalle sind somit identisch mit der von Otto und Brummer<sup>1)</sup> aus dem Chlorid der p-Chlorbenzolsulfonsäure mittelst Natriumamalgam dargestellten p-Chlorbenzolsulfinsäure, von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClSO<sub>2</sub>.

	Gefunden %:	Berechnet %:
C	40,6	40,8
H	2,84	2,82

Es ist bemerkenswerth, dass bei dieser Spaltung nur die Parachlorbenzolsulfinsäure entsteht, obschon die Mercaptursäure, von der ich ausging, nicht besonders gereinigt war. Es ist dieses somit ein weiterer Beweis dafür, dass im vorliegenden Falle im Organismus immer die Parabindung eintritt<sup>2)</sup>.

Die anderen halogenisirten Amidosäuren verhalten sich der Chlorverbindung analog. Da die p-Brombenzolsulfinsäure noch nicht beschrieben ist, mag eine kurze Schilderung derselben hier am Platze sein.

### Die p-Brombenzolsulfinsäure

krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung bei langsamen Erkalten in fast zolllangen, prismatischen Nadeln, die oft sternförmig gruppirt sind. Dieselben schmelzen bei 103° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen bald zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

0,210 gr. Substanz lieferten 0,2494 gr. CO<sub>2</sub> und 0,0475 gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 32,4% C und 2,51% H.

Ferner ergaben 0,2133 gr. Substanz 0,1803 gr. AgBr und 0,2236 BaSO<sub>4</sub>, entsprechend 35,98% Brom und 14,42% Schwefel.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem., Bd. 143, S. 113.

<sup>2)</sup> Vergl. Baumann, diese Zeitschr., Bd. 5, S. 388.

Zusammenstellung der gefundenen mit den der Formel  $C_6H_5BrSO_2$  entsprechenden Zahlen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$C_6$	72	32,57	32,4
$H_5$	5	2,27	2,51
Br	80	36,19	35,98
S	32	14,48	14,42
$O_2$	32	14,48	—
	221	100,00.	

Die p-Brombenzolsulfinsäure ertheilt beim Erwärmen mit Schwefelsäure Letzterer eine blaue Farbe. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist weiss und unlöslich. An trockener Luft ist sie beständig, in Berührung mit Wasser, namentlich leicht bei Gegenwart von Salzsäure, zerfällt sie in Brombenzolsulfonsäure  $C_6H_4BrSO_3$  und Brombenzoldisulfoxyd  $C_6H_4BrSO_2S \cdot C_6H_4Br$ . Beim Vermischen der wässrigen Lösung eines ihrer Salze mit Phenylhydrazin und conc. Salzsäure tritt nach erfolgtem Erwärmen eine krystallinische Fällung ein. Diese Reaction ist, wie Escales<sup>1)</sup> gezeigt hat, allen Sulfinsäuren eigen. In unserem Falle besteht der Niederschlag aus Brombenzoldisulfoxyd und einer Verbindung von Brombenzolsulfosäure mit Phenylhydrazin, dem Phenylbrombenzolsulfazid von der Zusammensetzung  $C_6H_4BrSO_2NH - NHC_6H_5$ .

#### Nachweis der Brenztraubensäure.

Als weiteres Spaltungsproduct wurde die Brenztraubensäure erkannt. Dieselbe befindet sich in dem Filtrate der Sulfinsäure, wenn man das Kochen mit Alkalien nicht zu lange fortgesetzt hat. In letzterem Falle findet durch Einwirkung des Alkalis eine weitere Zersetzung der gebildeten Brenztraubensäure zu Oxalsäure und Uvitinsäure<sup>2)</sup> statt.

Zum Nachweis der Brenztraubensäure wurde die zuerst von E. Fischer<sup>3)</sup> beschriebene charakteristische Phenyl-

<sup>1)</sup> D. chem. Ges., Bd. 18, S. 894.

<sup>2)</sup> Vergl. Baumann, diese Zeitschr., Bd. 5, S. 323.

<sup>3)</sup> D. chem. Ges., Bd. 16, S. 2241.

hydrazinverbindung benutzt. Auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin entstand eine reichliche Abscheidung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure, welche abfiltrirt und, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in farblosen, fast zolllangen Krystallen erhalten wurde. Dieselben waren in heissem Wasser schwer löslich, unlöslich in kaltem. Ihr Schmelzpunkt lag in Uebereinstimmung mit dem der von Fischer aus reiner Brenztraubensäure dargestellten Verbindung bei 192—193°.

Eine Analyse ergab folgende Werthe:

0,241 gr. Substanz ergaben 0,537 gr. CO<sub>2</sub> und 0,115 gr. H<sub>2</sub>O, entsprechend 60,8% C und 5,31% H.

	Gefunden %:	Berechnet %:
C	60,80	61,02.
H	5,31	5,08.

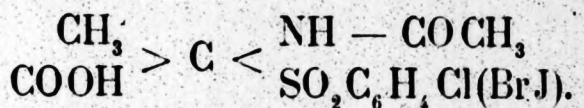
Die im Vorstehenden beschriebene Spaltung der  $\alpha$ -Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure erfolgt somit nach folgender Gleichung:



Die Zersetzung verläuft dabei quantitativ.

Die Constitution der  $\alpha$ -Acetamido- und die der Amidoverbindungen ist somit klar gelegt und durch folgende Formel auszudrücken:

I.  $\alpha$ -Acetamido-p-chlor(BrJ)phenylsulfonpropionsäure:



II.  $\alpha$ -Amido-p-chlorphenylsulfonpropionsäure:



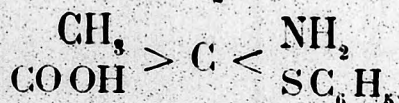
Die von mir dargestellten Körper stellen also sulfonirte Amidosäuren dar, deren Constitution und Spaltung derjenigen der Mercaptursäuren entspricht.

Die Abspaltbarkeit der Phenylsulfongruppe ist offenbar durch den Umstand bedingt, dass sich neben dieser

Gruppe am gleichen Kohlenstoffatom eine Amidgruppe befindet<sup>1)</sup>).

Diese Gegenwart der Amidgruppe beeinflusst die Eigenschaften der Mercaptursäuren und ihrer Abkömmlinge auch noch in anderer Weise.

Während die Mercaptursäuren selbst, wie gezeigt, leicht zu Sulfonen oxydirt werden können, gelingt diese Oxydation nicht mehr nach Abspaltung des Acetylrestes aus den Mercaptursäuren. Versucht man den Körper von der Zusammensetzung



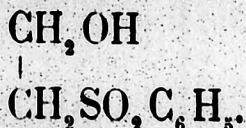
zu oxydiren, so erhält man kein Sulfon, sondern immer vollkommene Zersetzung.

#### p-Chlorphenylsulfonoxypropionsäure.



Es schien mir von besonderem Interesse, zu ermitteln, ob auch Körper existiren können, welche eine Sulfogruppe neben einer Hydroxylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom gebunden enthalten. Bei den Sulfosäuren sind derartige Bindungen bekannt, insofern sich mehrere Sulfonsäuren des Methylalkohols darstellen lassen.

Ein Körper, welcher eine Sulfon- und Hydroxylgruppe an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen enthält, ist bereits in dem von Otto und Damköhler<sup>2)</sup> beim Spalten des Aethylendiphenylsulfons sich bildenden Phenylsulfonäthylalkohols bekannt, der folgende Zusammensetzung hat:



Um die angeregte Frage zu entscheiden, wurde zunächst versucht, die Amidgruppe der Amidochlorphenylsulfonpropionsäure auf gewöhnlichem Wege durch die Hydroxylgruppe zu substituiren. Dabei ergaben sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten.

<sup>1)</sup> Vergl. Ueber verseifbare Sulfone, Stuffer, D. chem. Ges., Bd. 23, S. 1408 und 3226; Baumann, ebend., Bd. 24, S. 2272.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chemie, N. F., Bd. 30, S. 171 und 321.



Es wurde zwar schon im ersten Versuche ermittelt, dass salpetrige Säure unter Stickstoffentwicklung auf die Amidochlorphenylsulfonpropionsäure einwirkt, allein das Product dieser Reaction ist sehr veränderlich, so dass man leicht Gemenge erhält, die nur mit grossem Verluste weiter gereinigt werden können.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen ergab schliesslich folgendes Verfahren den besten Weg, zu der gesuchten Substanz zu gelangen.

2 gr. obiger phenylsulfonirten Amidosäure wurden durch Erwärmen in 20 ccm. Normalschwefelsäure und 200 ccm. Wasser gelöst. Dieser warmen Flüssigkeit wurde eine Auflösung von 0,8 gr. Natriumnitrit in 20 ccm. Wasser allmählig hinzugefügt. Es trat sogleich eine reichliche Stickstoffentwicklung ein, die nach Verlauf von einer Stunde beendigt schien. Die nach dem Erkalten nunmehr klare Flüssigkeit liess schon erkennen, dass die schwer lösliche Amidosäure in eine leichter lösliche Verbindung übergegangen war. Hierauf wurde mit Aether ausgeschüttelt, in dem sich das Ausgangsproduct nicht löst. Beim Verdunsten desselben hinterblieb ein weisser, etwas krystallinischer, harzähnlicher Körper, aus dem man nur schwierig und mit grossem Substanzverlust durch Behandeln mit wasserfreiem Aether eine reine stickstofffreie Säure isoliren konnte.

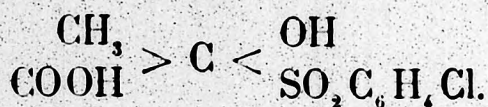
#### Analyse:

- I. 0,203 gr. Substanz ergaben 0,3055 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,0695 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 40,96% C und 3,79% H.  
 II. Ferner resultirten aus 0,1209 gr. Substanz 0,066 gr.  $\text{AgCl}$  und 0,108 gr.  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 13,5% Cl und 12,28% S.

Zusammenstellung der gefundenen mit den der Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClSO}_3$  entsprechenden Zahlen:

		Berechnet %:	Gefunden %:
$\text{C}_9$	108	40,83	40,96
$\text{H}_9$	9	3,40	3,79
Cl	35,5	13,43	13,5
S	32	12,09	12,28
$\text{O}_3$	80	30,25	—
	<hr/>	<hr/>	
	264,5	100,00.	

Die Constitution der neuen Säure ist somit:



Die p-Chlorphenylsulfonoxypropionsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt nur schwer in kleinen farblosen, meist sternförmig gruppirten Prismen. Sie schmilzt bei 155—156° unter gleichzeitiger Zersetzung. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färbt sie sich zum Unterschiede von der Amidosäure braun. Sie ist eine starke Säure, die sich in Alkalien leicht löst. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren nicht leicht.

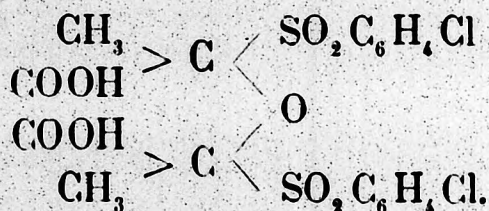
Beim Kochen der p-Chlorphenylsulfonoxypropionsäure mit Alkalien wird keine Sulfinsäure abgespalten, vielmehr scheidet sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure eine neue Säure ab, welche durch Anhydridbildung aus obiger entstanden ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche für die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_9$  stimmen:

0,2115 gr. Substanz lieferten 0,3165 gr.  $\text{CO}_2$  und 0,072 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 42,23% C und 3,7% H.

	Berechnet %:	Gefunden %:
C	42,26	42,22
H	3,33	3,7

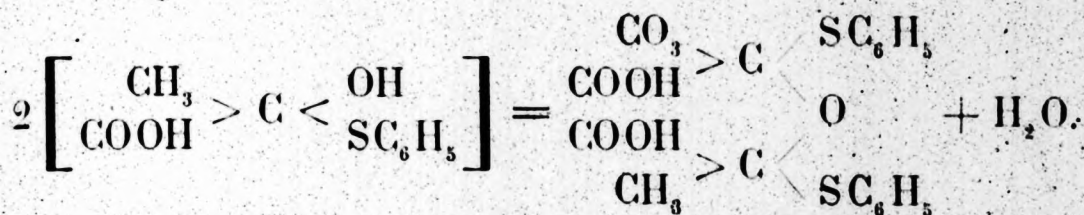
Die Constitution der neuen Säure ist somit folgende:



Es erfolgt also hier unter der Einwirkung starker Alkalien eine Wasserabspaltung ganz ähnlich derjenigen, welche Baumann<sup>1)</sup> bei einer anderen, diesem Körper sehr nahe stehenden Verbindung beobachtet hat, nämlich bei der Thio-phenyloxypropionsäure, welche bei der Einwirkung von den

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 18, S. 266.

verschiedensten Agentien ein ähnliches Anhydrid, die Dithiophenyldilactylsäure, bildet. Der Process entspricht folgender Gleichung:



Der von mir erhaltene Körper, dessen Schmelzpunkt bei 153° liegt, stellt somit das Disulfon der von Baumann dargestellten Verbindung dar.

Es lag nahe, den letztgenannten Körper zur künstlichen Darstellung des von mir gewonnenen Productes durch Oxydation zu benutzen. Ich stellte daher die Dithiophenyldilactylsäure dar und behandelte dieselbe mit Kaliumpermanganat. Dabei zeigte sich aber, dass die Oxydation sehr langsam und unvollständig eintritt und jedesmal vom völligen Zerfall der Substanz begleitet ist. Ein Theil der angewandten Säure wurde durch Ausschütteln der angesäuerten Oxydationsmischung mit Aether wieder gewonnen.