

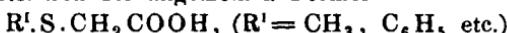
ist widerstandsfähiger als die beiden vorherbeschriebenen Körper; sie krystallisiert aus warmem, verdünntem Alkohol in gruppenweise vereinigten Krystallblättchen und Nadeln, welche rothgelbe Farbe besitzen und bei 77.5° schmelzen; doch tritt auch unterhalb dieser Temperatur z. B. bei 60° nach längerer Zeit Schmelzung unter Aufschäumen ein. Das zu analysirende Präparat wurde daher über Schwefelsäure getrocknet; es lieferte Zahlen, welche mit der Theorie $C_9 H_8 N_4$ genügend übereinstimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	62.79	62.57
H	4.65	5.02
N	32.56	32.42.

419. S. Gabriel: Ueber einige Derivate der Sulfacetsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCVIII; eingegangen am 12. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher nach Claësson's und Blomstrand's¹⁾ Versuchen die Natriummercaptide der fetten und aromatischen Reihe auf Chloressigsäure resp. deren Aether unter Bildung von Sulfacetsäuren der allgemeinen Formel



einwirken, liess erwarten, dass auch die Herstellung von Säuren der Formel $R^H(S.CH_2.COOH)_2$ aus zweibasischen Mercaptanen wie Phenyl- oder Toluylendisulfhydrat gelingen werde.

Die Versuche haben diese Voraussicht bestätigt.

1) Phenylendisulfacetsäure (= Phenylendithioglycol- oder Thioresorcindiessigsäure) $C_6H_4(S.CH_2.COOH)_2$ wird erhalten, wenn man ein Molekül Thioresorcin²⁾ und zwei Moleküle Chloressigsäure in warmer, alkalischer Lösung zusammengemischt: die Flüssigkeit erhitzt sich ohne sich zu trüben³⁾ und giebt auf Zusatz von Salzsäure eine ölige, bald erstarrende Fällung. Diese wird aus kochendem Wasser umkrystallisiert, aus dem sie sich unter zuvoriger Trübung als feines Pulver abscheidet, welches unter dem Mikroskop in Gestalt verwachsener Plättchen erscheint. Die Krystallchen schmelzen bei 127° zu einer trüben Flüssigkeit, welche sich erst gegen 150° völlig aufhellt.

¹⁾ Diese Berichte IV, 717 und VIII, 902. Vergl. auch Erlenmeyer und Lisenko. Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, 184.

²⁾ Pazschke, Jahresbericht 1870, 555.

³⁾ Eine Mischung von Natriumpheuylmercaptid und Chloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge erstarrt beim Erhitzen zu einem Krystallbrei vom Natriumsalz der Phenylsulfacetsäure, deren Schmelzpunkt $61-62^{\circ}$ lag, während Claësson (loc. cit.) 48.5° angiebt. Das Silbersalz der Säure enthielt 39.28 statt 39.27 pCt. Ag; der Schwefelgehalt der Säure war 19.38 statt 19.05 pCt.

Die Analyse der Säure ergab einen Schwefelgehalt von 24.49 pCt.; ber. 24.81 pCt. S, während das Silbersalz an Silber enthielt 45.39 pCt.; ber. 45.76 pCt. Ag.

2) Toluylendisulfacetsäure (Toluylendithioglycolsäure) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$. Das als Ausgangsmaterial dienende Toluylendisulfhydrat war von Hrn. Dennstedt aus dem bei 52° schmelzenden Toluylendisulfonchlorid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bereitet, zeigte den Schmelzpunkt 34.5—35° und wurde durch die Analyse seines gelbroth gefärbten Bleisalzes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{S}_2\text{Pb}$ controlirt, welches 57.58 pCt. statt 57.34 pCt. S enthielt. Die Umwandlung des Disulfhydrats in die Toluylendisulfacetsäure geschah analog der zuvor beschriebenen Bereitung der entsprechenden Phenylverbindung; die neue Säure ist ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich und scheidet sich daraus in Form verzweigter, zu Gruppen vereinigter Nadeln ab, welche unter vorangehender Sinterung bei 151° bis 151.5° schmelzen. Der Schwefelgehalt der Verbindung betrug

Gefunden	Berechnet
23.62 pCt.	23.53 pCt.

Es lag nahe die der zuerst beschriebenen Säure entsprechende Verbindung, welche an Stelle des Schwefels Sauerstoff enthält, aus dem Resorcin herzustellen. Zu dem Ende wurde eine Mischung von 1 Molekül Resorcin mit 2 Mol. Chloressigsäure mit überschüssiger Natronlauge über freiem Feuer bis zur Bildung einer breiigen Masse eingeengt, dann in einer hinreichenden Menge Wassers gelöst und angesäuert; nach einiger Zeit schied sich in schwachgelben kurzen, dicken Kryställchen ein Körper aus, der bei 193—193.5° schmolz, und dessen Analyse zu nachstehenden Werthen führte:

Gefunden	Berechnet
C 53.13 pCt.	53.10 pCt.
H 4.60 -	4.43 -

Den berechneten Zahlen liegt die Formel $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})_2$ zu Grunde; es hat sich mithin die gewünschte Resorcindiacet-säure (Phenylendioxacetsäure) gebildet, wie andererseits auch aus der Analyse des Silbersalzes hervorgeht:

Gefunden	Berechnet
Ag 48.84 pCt.	49.09 pCt.

Die wässrige Lösung der Säure nimmt Bromdampf mit Leichtigkeit auf, während gleichzeitig ein weisses Pulver zu Boden fällt, welches aus heissem, verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln aussießt, die bei 249—250° unter Bräunung schmelzen. Der Analyse zufolge liegt eine Dibromphenylendioxacetsäure vor:

Gefunden	Berechnet
41.99 pCt.	Br 41.67 pCt.

Schliesslich sei es gestattet, einige Worte über Darstellung und Eigenschaften der Benzylsulfacetsäure (Benzylthioglycolsäure) $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ hinzuzufügen. Zu ihrer Herstellung lässt man Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge in der üblichen Weise auf einander wirken.

Die neue Säure krystallisiert aus ihrer Lösung in kochendem Wasser in flachen Täfelchen vom Schmelzpunkt $58 - 59^\circ$, deren Schwefelgehalt sich ergab zu

Gefunden	Berechnet
17.43 pCt.	17.58 pCt.

Das Silbersalz, eine feinadlige, in heissem Wasser lösliche Verbindung, enthielt an Silber

Gefunden	Berechnet
37.38 pCt.	37.37 pCt.

Der Aethyläther der Säure, in der bekannten Weise mit Salzsäuregas und Alkohol bereitet, stellt eine zwischen $275 - 290^\circ$ siedende Flüssigkeit dar; sie verwandelt sich mit wässrigem Ammoniak einige Stunden bei 100° im geschlossenen Rohr digerirt in eine öldurchtränkte Krystallmasse, welche nach Entfernung des Oels mittelst Wasserdampfs und nach Digestion mit Ammoniak blättrige Krystalle hinterlässt; aus siedendem Wasser kann man letztere in langen, breiten, rectangulären Platten vom Schmelzpunkt 97° erhalten. Die Schwefelbestimmung, welche 17.80 pCt. statt 17.68 pCt. S ergab, sowie der Umstand, dass die Substanz beim Erhitzen mit Alkali Ammoniak entwickelt, charakterisiren die Verbindung hinlänglich als Benzylsulfacetamid $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

Ueber Versuche, die beschriebenen schwefelhaltigen Verbindungen durch Oxydation in Sulfon- resp. Sulfinverbindungen überzuführen, hoffe ich der Gesellschaft bald weitere Mittheilung machen zu können.

420. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]
(Eingegangen am 12. August.)

In diesen Berichten (XII, 979) veröffentlicht von Sommaruga einige Betrachtungen über Chinone und behielt sich bei dieser Gelegenheit das Studium der Einwirkung des Ammoniaks auf Chinone vor. Ich werde hierdurch im Interesse einiger meiner Schüler zu einer kurzen vorläufigen Notiz genöthigt, welche ich sonst vermieden hätte.

Schon im vergangenen Jahre¹⁾ habe ich gelegentlich der Mittheilung einiger Versuche über das von Breuer und mir studirte

¹⁾ Diese Berichte XI, 1999.