

Die Entstehung dieses Esters erklärt sich, wie diejenige der früher beschriebenen, wahrscheinlich durch Einwirkung des β -Dichlorhydrins auf Metaoxybenzoësäure oder deren Chlorid, doch ist nach analogen Vorgängen¹⁾ die Bildung desselben aus einem Monochlorhydrin und Metaoxybenzoësäurechlorid unter Umlagerung eines Chloratoms und Abspaltung von Wasser nicht ausgeschlossen.

Der Metaoxybenzoësäure-iso- β -dichlorhydrinester ist eine fettartige, in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in kaltem Wasser kaum lösliche Substanz, welche aus Alkohol und Aether in warzenförmigen Aggregaten, unter Umständen aber auch in nadelförmigen Gebilden krystallisiert.

Durch Erwärmen mit Alkalien wird er in metaoxybenzoësaures Alkali und Epichlorhydrin unter theilweiser Zersetzung des ersten Körpers, durch Kochen mit Wasser unter vorheriger Auflösung in die nicht fettartige früher beschriebene Modification übergeführt.

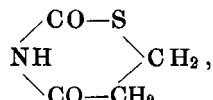
Berlin, den 28. November 1891.

615. N. A. Langlet: Ueber die Einwirkung von β -Jodpropionsäure auf Xanthogenamid.

(Eingegangen am 28. November.)

Versuche, einen dem Thiohydantoïn entsprechenden sechsgliedrigen Lactylthioharnstoff darzustellen, sind von Andreasch²⁾ mit negativem Erfolg ausgeführt worden. Er erhielt zwar sehr leicht durch Einwirkung von β -Jodpropionsäure auf Thioharnstoff die Imidocarbamin- β -thiomilchsäure, doch gelang es ihm nicht, durch Wasserabspaltung die gesuchte Thiohydantoïnverbindung zu erhalten.

Da ich durch Versuche gefunden habe, dass die Sinapanessigsäure aus Xanthogenamid und Monobromessigsäure äusserst leicht entsteht, habe ich auf dieselbe Weise Sinapanpropionsäure,



'aus β -Jodpropionsäure und Xanthogenamid darzustellen gesucht. Diese ist ja ein sechsgliedriges Thiohydantoïn, in welchem eine Imidogruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht ist.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [3], 25, 433 ff.

²⁾ Monatshefte f. Ch. VI, 832.

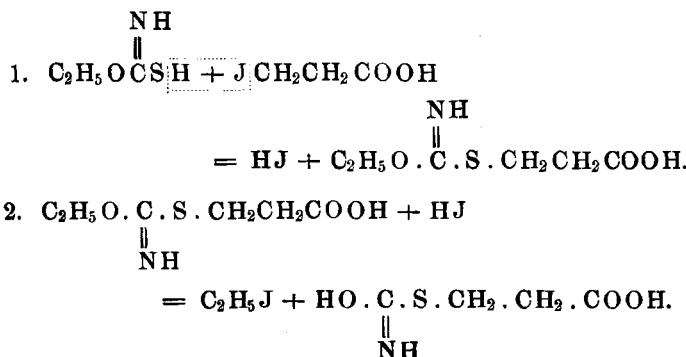
Carbaminothiomilchsäure,
 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$.

10.5 g Xanthogenamid und 20 g β -Jodpropionsäure wurden in einem Fractionirkölbchen bis zum Auftreten von Gasbläschen erhitzt, worauf die Flamme sogleich entfernt wurde. Die Reaction ging von selbst fort, während Aethyljodid überdestillirte. Sobald das Kochen aufgehört hatte, wurde der flüssige Inhalt des Kölbchens in eine Schale gegossen, wo er zu einer widerlich (nach Thiomilchsäure-äther) riechenden, porzellanähnlichen Masse erstarrte. Nach viermal wiederholtem Umkristallisiren aus heißem Wasser wurden nur undeutliche Krystalle erhalten, die keinen constanten Schmelzpunkt zeigten und den sehr unangenehmen Geruch behielten. Die Verbindung wurde deswegen pulverisiert und wiederholt mit reinem Aether gewaschen, welcher dabei eine gelbbraune Farbe annahm. Der etwas gelbliche Rückstand wurde ausgepresst, getrocknet und in siedendem Wasser gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von blendend weissen glasglänzenden Blättchen, die bei 147.5° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

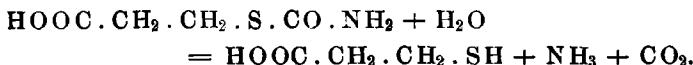
| Ber. für C ₄ H ₇ NSO ₃ | Gefunden |
|---|------------|
| C 32.21 | 31.83 pCt. |
| H 4.70 | 4.98 » |
| N 9.40 | 9.76 » |
| S 21.48 | 21.64 » |

Der Verlauf der Reaction wird wahrscheinlich durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt:



Die letzte Formel ist indessen sehr unwahrscheinlich, wogegen die unten beschriebene Entstehung von Rhodanpropionsäure erweist, dass eine Umlagerung in die isomere Verbindung, die Carbamin- β -thiomilchsäure, $H_2N.CO.S.CH_2.CH_2.COOH$, stattgefunden hat.

Die Verbindung schmeckt und reagirt sauer. Von den Salzen sind nur die Baryum-, Calcium- und Silbersalze näher untersucht worden. Die Salze der Alkalimetalle sind sehr zerfliesslich und konnten nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden. Durch überschüssiges Alkali wird die Säure sehr leicht in Thiomilchsäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.



Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren der Lösung der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Es krystallisiert beim freiwilligen Verdunsten der Wasserlösung in rein weissen luftbeständigen Nadeln mit 3 Molekülen Wasser, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol nicht löslich sind. Sie verlieren das Krystallwasser bei 100°, nicht aber im Vacuum über Schwefelsäure.

| Berechnet für $(\text{H}_2\text{NCOSC}_2\text{H}_4\text{COO})_3\text{Ca} + 3 \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden |
|---|------------|
| Ca 10.26 | 10.25 pCt. |
| H_2O 13.85 | 14.82 » |

Das Salz wird in höherer Temperatur leicht zersetzt, was die Wasserbestimmung etwas unsicher macht.

Das Baryumsalz ist auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz erhalten, dem es auch im Aeussern völlig gleicht. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

| Berechnet für $(\text{H}_2\text{NCOSC}_2\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O}$ | Gefunden |
|---|------------|
| Ba 29.06 | 29.89 pCt. |
| H_2O 7.69 | 7.29 » |
| N 5.98 | 6.68 » |

Da das Salz sehr leicht löslich und die Lösung nicht vollkommen beständig ist, so ist es kaum möglich, dasselbe ohne grossen Verlust an Material rein zu erhalten.

Das Silbersalz fällt als gelblichweisser Niederschlag, dem Jodsilber im Aeussern gleichend, beim Vermischen einer Lösung von Silbernitrat mit der wässrigen Säure aus. In diesem Salz, welches noch aus mittelst Salpetersäure sauer gemachter Lösung niederfällt, ist die Säure, wie aus der Analyse hervorgeht, zweibasisch.

Die Formel muss mithin $\text{AgOOCC}_2\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHAg}$ geschrieben werden.

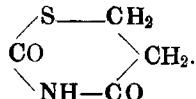
| Ber. für obige Formel | Gefunden |
|-----------------------|------------|
| Ag 59.51 | 60.37 pCt. |

Oxydation der Carbaminthiomilchsäure.

5 g der Säure wurden in starker Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumchlorat in kleinen Portionen versetzt. Die Oxydation erfolgte unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Die Lösung wurde, um die Salzsäure grösstenteils zu verjagen, auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit Baryumcarbonat heiß neutralisiert. Aus dem Filtrate schieden sich beim Erkalten fettglänzende Blättchen ab, welche die Eigenschaften des Baryumsalzes der β -Sulfonpropionsäure zeigten. Die Baryumbestimmung des bei 120° getrockneten Salzes gab:

| | | |
|-------------|--|------------|
| Ber. für Ba | $\begin{array}{c} \text{OOC}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{S O}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ | Gefunden |
| Ba | 47.22 | 47.02 pCt. |

Sinap anpropionsäure:



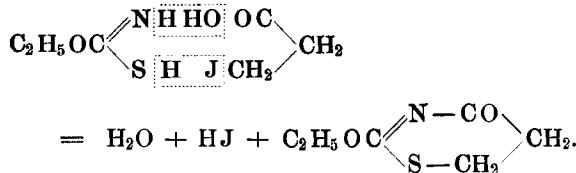
Dieser Körper, das innere Anhydrid der Carbaminthiomilchsäure, kann als ein β -Lactylthioharnstoff betrachtet werden, in welchem eine Imidogruppe gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht ist. Er wurde auf folgende Weise dargestellt:

10.5 g Xanthogenamid und 20 g β -Jodpropionsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid bis zum Eintreten der Reaction erhitzt. Nach Beendigung des heftigen Kochens wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle sehr langsam ab, und nach einem Tage war die Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Sie wurde dann mit Aether vermischt, die ausgeschiedenen Krystalle ausgepresst und in heissem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisierten farblose, breite Nadeln oder rhombische Blättchen. Die Verbindung schmilzt bei 159° , sublimirt unverändert und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Die Lösung reagirt neutral; dass aber der Körper eine Säure ist, wird durch die Leichtlöslichkeit desselben in kalter Kalilauge erwiesen. Das hierbei kein Salz der Carbaminthiomilchsäure gebildet wird, geht daraus hervor, dass die Lösung, mit einem Ueberschuss von Kaliumhydrat erhitzt, nach dem Ansäuern keinen Geruch von Thiomilchsäure entwickelt. Durch Kochen mit Quecksilberoxyd wird die Verbindung nicht entschwefelt, doch wird die Kette gesprengt und es entsteht das Mercaptid der β -Thiomilchsäure, an ihren charakteristischen Reactionen erkennbar.

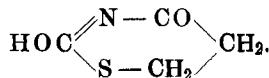
Analyse:

| | Berechnet für C ₄ H ₅ NSO ₂ | Gefunden | | | |
|---|---|----------|-------|-------|---------|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 36.64 | 36.74 | 36.53 | — | — p.Ct. |
| H | 3.82 | 4.31 | 3.87 | — | — » |
| N | 10.69 | — | — | 10.71 | — » |
| S | 24.43 | — | — | — | 23.90 » |

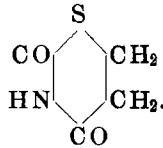
Folgende Gleichung interpretiert den Verlauf der Reaction:



Durch den freiwerdenden Jodwasserstoff wird dann die letztere Verbindung verseift und Wasserstoff tritt an die Stelle der Aethylgruppe. Die Formel des Körpers wäre dann:



Wahrscheinlicher ist jedoch, dass auch in diesem Falle eine Umlagerung stattfindet, wie bei der Bildung der Sinapanessigsäure aus Xanthogenamid und Bromessigsäure. Die Formel der Verbindung ist dann der der Sinapanessigsäure vollkommen analog:



Bekanntlich wird die Carbaminothioglycolsäure aus Rhodanessigsäure durch Wasseraufnahme gebildet¹⁾ und aus jener die Sinapenesigsäure durch Kochen mit concentrirter Salzsäure erhalten.

Ich habe auf demselben Weg die oben beschriebene Carbamin-thiomilchsäure darzustellen versucht.

Eine Alkohollösung von β -Jodpropionsäureäther wurde einige Stunden auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge Rhodankalium erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Jodkalium abgegossen und in gelinder Wärme abgedampft.

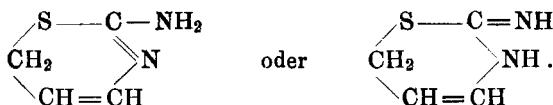
¹⁾ Diese Berichte X, 1352.

Der Rückstand wurde mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung verdunstet und das rückständige Oel mit Salzsäure gekocht. Nach vollständiger Verseifung wurde wieder abgedampft und der viel Salmiak enthaltende Rückstand aus heissem Wasser umkristallisiert. Die Krystalle schmolzen bei 147.5° und besaßen die Eigenschaften der Carbamin- β -thiomilchsäure. Die Ausbeute war meistens sehr gering. Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

| Ber. für Carbaminthiomilchsäure | Gefunden |
|---------------------------------|------------|
| C 32.21 | 32.68 pCt. |
| H 4.70 | 4.65 » |

In einem Versuche, wobei sehr lange mit Salzsäure gekocht wurde, zeigten sich neben der Carbaminthiomilchsäure auch geringe Mengen in breiten Nadelchen krystallisirender, bei 159° schmelzender Sinapanpropionsäure. Ihre Entstehung aus Rhodanpropionsäure spricht für die oben angenommene Constitution derselben.

Wenn es auch nicht gelungen ist, aus Thioharnstoff durch β -Jod-propionsäure eine geschlossene Kette zu erhalten, so lässt sich doch erwarten, dass durch einen entsprechenden Aldehyd das Ziel erreicht werden könnte, da ja der Sauerstoff der Aldehyde weit beweglicher ist als der der Carbonsäuren. Die Reaction würde dann der von Traumann¹⁾ beschriebenen Synthese der Amidothiazole analog verlaufen. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es mir schliesslich gelungen, eine Verbindung zu erhalten, welche der Analyse nach die Formel $C_4H_6N_2S$ hat, wahrscheinlich:



Der Körper ist schwer rein zu erhalten, er ist in Wasser sehr schwer, in Säuren leicht löslich. Seine Lösung gibt unlösliche Niederschläge mit Platin- und Quecksilberchlorid. Ueber diese Verbindung wird später ausführlicher berichtet werden.

Uppsala, Universitätslaboratorium, im November 1891.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 938.