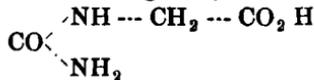


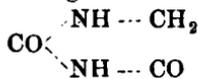
**464. Richard Maly: Ueber ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs: die Sulphydantoinensäure (Sulfo-carbamidessigsäure).**

(Eingegangen am 31. October.)

Von den Glycolylabkömmlingen des Harnstoffs, die wegen der Beziehungen zur Harnsäuregruppe zu den interessanteren künstlichen Derivaten des Harnstoffs gehören, kennt man die Hydantoinensäure (Glycoluraminsäure oder Harnstoffessigsäure):

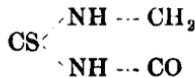


und das wasserärmere Hydantoin, den Glycolylharnstoff, dem man in der Formel gewöhnlich die geschlossene anhydriche Form:



ertheilt.

Von den analogen zum Sulfoharnstoff als Ausgangspunkt gehörenden Körper ist bis jetzt nur das Sulfohydantoin oder der Glycolylsulfoharnstoff bekannt:



der vor einiger Zeit beschrieben wurde.<sup>1)</sup>

Wie ich daselbst angegeben, gelingt es auf die Art, wie das Hydantoin in die zugehörige Säure übergeführt wird, nämlich durch Erwärmen mit Barytwasser nicht, aus dem Sulphydantoin die Sulphydantoinensäure zu erhalten.

Es gelingt aber auf eine andere einfache und von vorne herein nicht vermuthete Weise, die Sulfohydantoinensäure darzustellen.

Um dies klarer darzustellen, sei vorerst auf die Bildung des Sulphydantoins mit ein paar Worten zurück gekommen. Dieselbe erfolgt ungemein leicht; man braucht nicht, wie ich in der erwähnten Abhandlung angegeben habe, Sulfoharnstoff mit Monochloressigsäure zusammenschmelzen, es genügt, die beiden Körper im molekularen Verhältnisse zusammenzulösen und zum Kochen zu erhitzen, oder, wie Mulder<sup>2)</sup> später gethan hat, in alkoholischer Lösung eine Zeit stehen zu lassen. Man hat dann eine Lösung von Sulphydantoin in der bei der Reaction freigewordenen Salzsäure:

$\text{CSN}_2 \text{H}_4 + \text{C}_2 \text{H}_3 \text{ClO}_2 = \text{C}_3 \text{H}_4 \text{N}_2 \text{SO} \cdot \text{ClH}$   
also salzsaures Sulphydantoin.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Sitzb. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Band 67, II. Abth. Febr.-Heft 1873.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 1264.

<sup>3)</sup> Ich glaubte anfänglich l. c. das salzsaure Sulfohydantoin als Monochloracetylsulfoharnstoff ansprechen zu sollen, mit dem es in der empirischen Zusammensetzung identisch ist. Volhard Lieb. Ann. 166. 383 hat aber fast zur selben Zeit

Durch Zusatz einer Base — Ammoniak, Barytwasser etc. fällt dann das Sulphydantoin entweder in lockeren, feinen seideglänzenden oder bei langsamerer Ausscheidung in stärkeren, bis  $1\frac{1}{2}$  Centimeter langen Nadeln, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Es ist nun auffallend, dass der Process etwas anders abläuft und man einen anderen Körper erhält, wenn man der Einwirkung von Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure nicht Zeit lässt, sondern wenn man von vornherein, oder doch sehr bald, und bevor noch das Gemisch beider Substanzen einige Zeit erhitzt worden ist, das Ammon oder eine andere Base zusetzt. Dabei scheidet sich dann ein ganz anders aussehender Körper als weisses oder gelblichweisses, sehr schweres, körnig krystallinisches Pulver ab, das sich in kaltem wie heissem Wasser sehr wenig auflöst.

Man verfährt zur Darstellung dieser neuen Substanz so, dass man die Lösung von je 1 Mol. Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure mischt, gelinde erwärmt, dann sofort Ammoniak hinzufügt und durch einige Stunden digerirt oder nun zum Kochen erhitzt.

Noch vortheilhafter ist es, die gewogene Monochloressigsäure in der berechneten Menge Normalnatronlauge in der Kälte zu lösen, der jetzt neutralen Flüssigkeit den Sulfoharnstoff hinzuzusetzen und nun zu erhitzen.

In beiden Fällen erhält man eine sehr reichliche Ausbeute von dem erwähnten krystallinisch körnigen Körper, der dabei sofort ganz rein erhalten wird, wenn man ihn mit Wasser auswäscht, worin er schwer löslich ist.

Eine grössere Portion des Körpers wurde aus kochendem Wasser, von dem sehr viel nöthig ist, umkrystallisirt; er scheidet sich dann beim Erkalten der Flüssigkeit als weisses oder gelblichweisses schweres Krystallmehl ab, dessen Individuen immer löse sind, nie Krystallgruppen oder Krusten bilden, und bei langsamer Abkühlung etwa die Länge eines halben Millimeters erreichen können. Aus den abgessenen Mutterlauge erhält man nicht mehr viel durch Abdampfen, sie werden benützt zum Umkrystallisiren neuer Partien des, wie gesagt, immer schon sehr reinen Rohproduktes. Unter dem Mikroskop sieht man lauter gleichförmig gebildete, nur durch die Grösse etwas verschiedene, viereckige oder sechseckige Täfelchen oder Säulen.

Die Substanz war stickstoff- und schwefelhaltig; die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden mit chromsaurem Blei ausgeführt,

---

auf gleiche Weise diesen Körper auch erhalten und beobachtet, dass er mit conc. Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickelt, und dass das Chlor darin auf Silber reagirt. Es ist daher die Substanz als Chlorhydrat des Sulphydantoin aufzufassen.

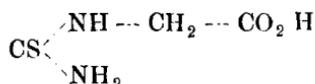
der Stickstoff als Ammoniak bestimmt und der Schwefel durch Schmelzen mit Soda und  $\frac{1}{3}$  Kaliumchlorat u. s. w. Es wurde erhalten

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	26.80	26.70	—	—	—	pCt.
H	4.63	4.81	—	—	—	-
N	—	—	20.40	—	—	-
S	—	—	—	23.98	23.21	-

Die Rechnung für  $C_3H_6N_2SO_2$  verlangt

C . . . . .	26.86
H . . . . .	4.48
N . . . . .	20.89
S . . . . .	23.88
O . . . . .	23.88

und sonach ist dieser Körper, da er um  $H_2O$  mehr als Sulphydantoin  $C_3H_4N_2SO$  enthält, als die Sulphydantoinensäure resp. Sulfo-carbaminessigsäure:



d. h. das Analogon der Hydantoinensäure aufzufassen.

Von seinen Eigenschaften ist nur noch Weniges anzufügen; ausser viel heissem Wasser wurde kein indifferentes Lösungsmittel gefunden. Hingegen löst er sich leicht in alkalischen und sauren Flüssigkeiten, namentlich einerseits in Laugen, anderseits in Salzsäure, langsamer auch in Ammoniak.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen zersetzt er sich sofort, ohne unverändert zu schmelzen, gibt Gase, die nach  $H_2S$  riechen, und etwas Sublimat.

Die wässerige — natürlich nur sehr verdünnt darstellbare, Lösung reagirt völlig neutral; selbst durch einen Tropfen Corallin geröthetes Brunnenwasser, das schon von einigen Kohlensäureblasen entfärbt wird, wird von der Lösung der Sulfohydantoinensäure nicht verändert.

Mit Silbernitrat giebt die wässerige Lösung nichts, aber ein wenig Ammoniak erzeugt dann gelbliche Flocken.

Salze der Sulphydantoinensäure scheinen zwar vorübergehend zu existiren, aber keine Beständigkeit zu haben. Löst man die Säure in Natronlauge auf, so kann man sie nach kurzer Zeit durch Neutralisation mit Salzsäure wieder ausfällen. Lässt man aber länger einwirken, so entsteht Sulphydantoin, selbst unter dem Einflusse von Carbonaten.

Wie erwähnt, löst auch Soda die Säure auf, namentlich leicht in der Wärme des Wasserbades; engt man die Flüssigkeit ein, so krystallisirt nun das Sulphydantoin in den langen, glänzenden, charakteristischen Nadeln aus und die Mutterlauge enthält die Soda.

Dass keine Salzbildung hier stattfindet, erkennt man auch an der fehlenden Kohlensäureentwicklung bei der Auflösung.

Es findet also unter dem Einflusse der Alkalien Wasserabspaltung statt.

Aus dem Abdampfrückstande von der ammoniakalischen Lösung erhielt man beim Umkrystallisiren aus Wasser die Nadeln von Sulphydantoin neben rückgebildeter freier Sulphydantoinensäure.

In derselben Art wirken die Säuren ein; löst man die Sulphydantoinensäure in Salzsäure, so muss man stark einengen, bis sich dann grosse, dicke Prismen ausscheiden. Dieselben zeigten sich chlorhaltig, waren sehr leicht im Wasser löslich und in ihrem Verhalten mit dem salzsauren Sulphydantoin übereinstimmend. Darnach ist die Löslichkeit in Salzsäure ebenfalls auf Wasserabspaltung und Bildung des so leicht löslichen salzsauren Sulphydantoin zurückzuführen.

So wenig Beständigkeit hat die Carboxylgruppe in dieser Säure, dass mitunter schon beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich ein kleiner Theil in das Sulphydantoin umwandelt. Uebrigens auch umgekehrt bildet sich beim Umkrystallisiren des letzteren manchmal ein wenig Säure, die man dann wegen ihres so verschiedenen Aussehens leicht am Boden der Sulphydantoinkrystallisation sieht. Jedemfalls hat aber Sulphydantoin mehr Beständigkeit als die Säure.

Aehnliche leichte Abspaltung von Wasser haben Baumann und Hoppe-Seyler,<sup>1)</sup> sowie E. Salkowski<sup>2)</sup> an der Methylhydantoinensäure beobachtet.

Das Verhalten zu Säuren und Basen lässt nun auch die Bedingungen verstehen, unter denen die Säure sich bildet. Werden allein Monochloressigsäure und Sulfoharnstoff zusammengebracht, so tritt, wie oben erwähnt, Salzsäure aus und diese wird das Sulphydantoin erzeugen, das man als einziges Produkt in Form des Chlorhydrates vorfindet; nun zugesetzte Base zersetzt nur das Chlorhydrat und fällt Sulphydantoin. Setzt man aber von vorn herein soviel Base zu, dass die bei der Reaction austretende Salzsäure neutralisirt wird, aber nicht mehr, und die Einwirkung in nur neutraler Flüssigkeit abläuft, so wird die Sulphydantoinensäure existenzfähig und scheidet sich aus.

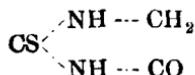
Aus diesem Grunde ist es am zweckmässigsten die Monochloressigsäure früher in der Kälte zu neutralisiren; man hat dann die richtige Menge Base zur Neutralisation der Salzsäure.

Dass die Sulphydantoinensäure eine so schwache Säure ist, und sich so leicht anhydrisirt, während die analoge Hydantoinensäure Salze giebt, scheint nicht recht erklärbar zu sein; doch lässt sich kaum vermeiden in ihr die Carboxylgruppe anzunehmen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 34.

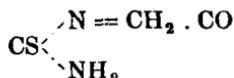
<sup>2)</sup> Ebendas. VII, 116.

Nicht einverstanden möchte ich mich aber erklären mit der Darstellung des Sulphydantoinis — obwohl ich es früher selbst so geschrieben — durch

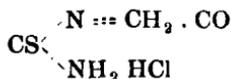


denn diese Formel erklärt nicht die basischen Eigenschaften des Körpers, die durch seine leichte Addition an Salzsäure so eminent hervortreten und gestattet keine Anknüpfungspunkte für Salzsäure mehr.

Es scheint mir wahrscheinlicher, dass das Glycolyl nur an ein Stickstoffatom gebunden ist:

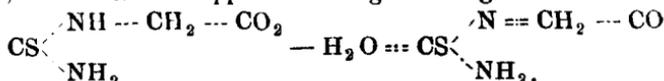


Diese Formel erklärt leicht die Existenz des salzsauren Sulphydantoinis:

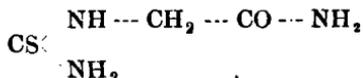


denn sie hat noch ein ganzes Amid zur Verfügung.

Die Formel für die Hydantoinensäure selbst wird dadurch nicht geändert; in ihr ist die doppelte Bindung wieder gelöst:



Schwefelharnstoff und Monochloracetamid. Bei der Leichtigkeit mit der sich das Chlor der Monochloressigsäure durch den Sulfoharnstoff ausheben lässt, schien es nicht unwahrscheinlich, dass auch das Chlor des gechlorten Acetamids sich so verhalten werde und zur Bildung des Amides der Sulphydantoinensäure Veranlassung geben möchte:



Der Versuch, ausgeführt in wässriger Lösung und bei höherer Temperatur, ergab aber, dass sich dabei kein Amid bildet, sondern wieder nur Sulphydantoin neben Salmiak. Nur zufällig fand ich dann, dass schon Mulder<sup>1)</sup> diese Reaction mit gleichem Resultate ausgeführt hat (dieselbe ist erwähnt in der Arbeit, die betitelt ist „Zur Kenntniss von Derivaten des Harnstoffs und Guanidins“). Mehrfache Abänderungsbedingungen bei der Einwirkung, sowie Anwendung von verschiedenen Temperaturen und Gegenwart von Ammoniak lieferten immer das gleiche Resultat. Das Amid ist also auf diese Art nicht zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1264.