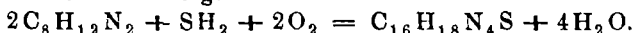


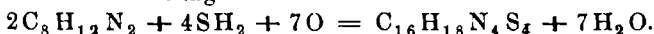
Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Alkalien wird ihre Lösung entfärbt, Salzsäure stellt dann die ursprüngliche Färbung nicht wieder her. Säuren verändern die Färbung der Lösung nicht. Quecksilberchlorid fällt aus der rothen Lösung eine Doppelverbindung in schönen, dunkeln Nadeln aus. Wolle färbt der rothe Farbstoff nicht an.

Die beschriebenen Verbindungen bilden sich nach folgenden Gleichungen:

Die blaue Verbindung:



Die rothe Verbindung:



Betreffs der Constitution dieser Verbindungen scheint Lauth anzunehmen, dass sie Thioaniline seien, in denen demnach der Schwefel die Bindung zweier Phenylreste übernehmen würde. Dies ist jedoch keineswegs sicher, ja für die rothe Verbindung mit 4 At. Schwefel sehr unwahrscheinlich. Es ist wohl möglich, dass hier ähnliche Verbindungen vorliegen, wie sie Beilstein und Kurbatow¹⁾ neuerdings bei der Behandlung chlorirter Nitroverbindungen mit Schwefelalkalien erhalten haben und dass diese Farbstoffe die Schwefelanaloga sauerstoffhaltiger Gruppen, z. B. der Azoxy- oder der Nitrogruppe enthalten, worüber die weitere Untersuchung entscheiden muss.

Auch das Methylenblau des Handels gedenke ich später in diese Untersuchung mit hineinzuziehen.

Berlin, Org. Labor. d. kgl. technischen Hochschule.

159. A. Lange: Ueber Diphenylsulfohydantoin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn C. Liebermann.)

Von alkylirten Sulfohydantoinen sind bis jetzt nur die von Paul Meyer²⁾ kurz beschriebenen Monophenyl- und Monotolylsulfohydantoinen bekannt. Eine Vermehrung des Materials dieser Gruppe, namentlich der phenylirten Verbindungen, schien deshalb wünschenswerth, weil man hoffen durfte, hier zu schönen und beständigen Derivaten zu gelangen, welche neuen Aufschluss über manche Zersetzungsprodukte auch des Sulfohydantoins selbst geben könnten.

Volhard³⁾, Maly⁴⁾, Nencki⁵⁾ und Mulder⁶⁾ stellten das salzsaure Salz des Sulfohydantoins durch Einwirkung von Monochlor-

¹⁾ Diese Berichte XI, 2056.

²⁾ Diese Berichte X, 1965.

³⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1874, 98.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

⁵⁾ Diese Berichte VI, 599.

⁶⁾ Ebendas. VIII, 1264.

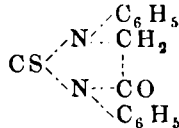
essigsäure oder ihres Aethers auf Sulfoharnstoff her und erhielten aus demselben durch Zusatz von Alkali die Basis in freiem Zustande.

Behandelt man in analoger Weise den Diphenylsulfoharnstoff mit Monochloressigsäure in alkoholischer Lösung, so scheidet sich nach kurzem Erhitzen ein Körper in schön irisirenden Blättchen aus, die aus heissem Alkohol, in welchem sie leicht löslich sind und aus dem sie sich beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheiden, umkrystallisirt wurden.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung des Diphenylsulfohydantoïns, wie folgende Analysen zeigen:

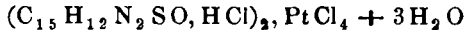
	Berechnet		Gefunden			
C ₁₅	180	67.16	67.17	67.53	—	—
H ₁₂	12	4.48	4.78	4.85	—	—
N ₂	28	10.45	10.83	—	10.65	—
S	32	11.94	—	—	11.93	11.89
O	16	5.97	—	—	—	—
	268	100.00.				

Das Diphenylsulfohydantoïn bildet sich nach folgender Gleichung:
 $C_{13}H_{12}N_2S + C_2H_3ClO_2 = C_{15}H_{12}N_2SO + HCl + H_2O$
 und besitzt die Formel:



Die Verbindung schmilzt bei 176° und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sie ist in Wasser unlöslich und schwer löslich in Aether. Aus der heissen, alkoholischen Lösung wird sie durch viel Wasser als Oel gefällt, das krystallinisch erstarrt. In Mineralsäuren löst sich das Diphenylsulfohydantoïn auf, wird aber bei Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt (Analyse IV), so dass sich ausser dem Platindoppelsalz krystallisirte Salze der Verbindung nicht erhalten lassen. Auch aus Eisessig krystallisirt freies Diphenylsulfohydantoïn. Die Basicität des Sulfohydantoïns ist also hier durch den Eintritt der beiden Phenylgruppen verloren gegangen.

In salzsaurer Lösung bildet das Diphenylsulfohydantoïn ein Platindoppelsalz, das durch die Analyse als



erkannt wurde.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	5.38 pCt.	5.50 pCt.
Pt	20.86 -	20.44 -

Das salzsaure Diphenylsulfohydantoïnplatinchlorid krystallisirt in hübschen, glänzenden, gelben Nadeln oder Prismen, die schon durch

kaltes Wasser vollständig in Platinchlorid, das sich löst, und zurückbleibende Pseudomorphosen von Diphenylsulfohydantoin zersetzt werden.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen des Diphenylsulfohydantoins erhält man nadelförmige Krystalle, die sich in heissem Wasser, sowie in kalten Säuren und Alkalien, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösen. Da dieselben in kaltem Wasser nur wenig löslich sind, so eignete sich dasselbe am besten zum Umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 148° , doch fängt sie schon unter 100° an, theilweise zu sublimiren. Die Analysen stimmen auf die Formel $C_9H_7NSO_2$.

	Berechnet		Gefunden	
C ₉	108	55.96	55.68	56.12
H ₇	7	3.63	4.07	3.97
N	14	7.25	7.11	—
S	32	16.58	16.38	—
O ₂	32	16.58	—	—
	193	100.00.		

Auf diese Substanz, die auch bei der Zersetzung des Diphenylsulfohydantoins mit Salzsäure entsteht, komme ich weiter unten zurück.

Wendet man statt der freien Monochloressigsäure ein Alkalisalz derselben zur Einwirkung auf Sulfoharnstoff an, so erhält man nach Maly ¹⁾ an Stelle des Sulfohydantoins die Sulfohydantoinssäure. Die Anwendung der gleichen Reaction auf Diphenylsulfoharnstoff ergiebt ein etwas anderes Resultat. Die aus dem Reactionsgemisch erhaltenen Krystalle, die zunächst durch Wasser vom Chlorkalium befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden, erwiesen sich nämlich durch Schmelzpunkt, Krystallform und Analyse (II und III) als Diphenylsulfohydantoin. Aus den Mutterlaugen derselben schieden sich indess nach längerem Stehen in verhältnissmässig geringen Mengen andersartige Krystalle aus, welche in der That die Zusammensetzung der Diphenylsulfohydantoinssäure besitzen.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₅	180	62.94	62.93
H ₁₄	14	4.89	4.69
N ₂	28	9.79	10.64
S	32	11.19	11.26
O ₃	32	11.19	—
	286	100.00.	

Die Diphenylsulfohydantoinssäure krystallisirt in schwach honiggelb gefärbten Octaëdern, wahrscheinlich des quadratischen Systems, mit ausgebildeten Endflächen. Die Krystalle sollen später gemessen werden. Ein Versuch, dieselbe Säure durch Kochen des Diphenyl-

¹⁾ Diese Berichte X, 1851.

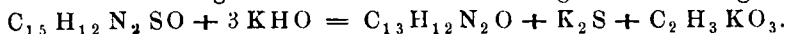
sulfohydantoin's mit Barytwasser darzustellen, missglückte. Die nähere Untersuchung der Säure musste daher bis zur Darstellung grösserer Mengen unterbleiben.

Das Diphenylsulfohydantoin wurde sodann auf sein Verhalten gegen Alkalien und Säuren untersucht.

Kocht man Dipbenylsulfohydantoin längere Zeit mit Kali in alkoholischer Lösung, so scheidet sich beim Erkalten ein Körper in schönen, nadelförmigen Krystallen aus, dessen Analyse, Schmelzpunkt (235°) und sonstigen Eigenschaften auf Diphenylharnstoff stimmen.

	Berechnet		Gefunden	
C ₁₃	156	73.58	73.55	73.43
H ₁₂	12	5.66	5.91	6.09
N ₂	28	13.21	13.54	
O	16	7.55	—	—
	212	100.00.		

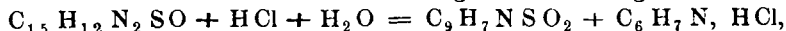
Die Zersetzung vollzieht sich daher nach folgender Gleichung:



Kocht man die Lösung des Diphenylsulfohydantoin's in mässig verdünnter Salzsäure eine Zeit lang, so entsteht neben leicht nachweisbarem Anilin ein Produkt, das durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Analyse als identisch mit dem in den Mutterlaugen vom Diphenylsulfohydantoin befindlichen Körper C₉H₇NSO₂ erkannt wurde.

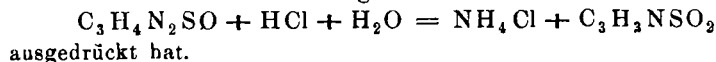
		Berechnet	Gefunden
C ₉	108	55.96	56.02
H ₇	7	3.63	3.77
N	14	7.25	7.60
S	32	16.58	16.48
O ₂	32	16.48	—

Die Reaction verläuft also nach folgender Gleichung:



und die Gegenwart dieses Produktes in den Mutterlaugen der Diphenylsulfohydantoin'darstellung bei Anwendung von freier Chloressigsäure erklärt sich dann sehr einfach dadurch, dass die im Process nach der oben gegebenen Gleichung frei werdende Salzsäure auf das Diphenylsulfohydantoin weiter einwirkt.

Diese Reaction entspricht demnach genau derjenigen, welche Volhard ¹⁾ bei Behandlung des Sulfohydantoin's mit Salzsäure gefunden und durch die Gleichung

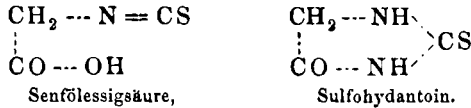


Volhard bezeichnet die so entstandene Substanz als Senfölessigsäure und nimmt ebenso wie Claisson ²⁾, der sie später genauer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie 1874, Bd. 9, 8.

²⁾ Diese Berichte X, 1352.

untersuchte und mit dem aus Heintz's¹⁾ Rhodanessigäther durch Salzsäure entstehenden Produkt identificirte, ihre Constitution an als:



Senfölessigsäure,

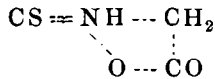
Sulfohydantoin.

Ein Blick auf die Formel der Senfölessigsäure und des Sulfohydantoins lässt ihre gegenseitigen Beziehungen erkennen.

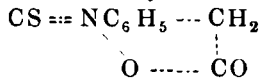
Die von mir dargestellte phenylirte Verbindung ist der Senfölessigsäure in vielen Beziehungen hauptsächlich in der leichten Sublimirbarkeit, schon unter 100°, sodann bezüglich der leichten Löslichkeit in heissem Wasser sehr ähnlich.

Die Bildung meiner phenylirten Verbindung nach einem dem obigen analogen Schema ist nun aber nicht wohl möglich, weil eine Verschiebung der Phenylgruppe in ähnlicher Weise wie sie für den Wasserstoff nach der Volhard'schen Auffassung angenommen werden muss, nicht wahrscheinlich erscheint.

Nimmt man aber die für das Glycocoll und andere Amidosäuren angenommene innere Anhydridform auch für die Senfölessigsäure an, so würde deren Formel:



eine ganz analoge Formel des Phenylderivats

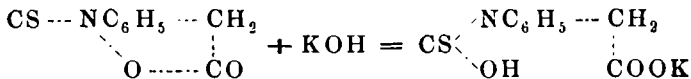


zulassen.

Die beiden so gleich constituirten Verbindungen müssten indess bedeutende chemische Unterschiede zeigen. Während die Senfölessigsäure der Salzbildung durch directen Austausch von Wasserstoff gegen Metall fähig sein und Salze von der allgemeinen Formel



bilden könnte, wie es nach den wenigen vorliegenden Angaben von Claisson den Anschein hat, wäre die Salzbildung bei dem Phenylderivat nur unter Aufnahme von Wasser nach dem Schema:



möglich.

Die Zusammensetzung der Salze, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin, wird hoffentlich über die Richtigkeit dieser Auffassung Aufschluss geben.

Berlin, Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 136, 223.