

phenylmethan zu sein. Die Propylgruppe müsste darnach abgespalten worden sein.

	Berechnet	Gefunden
C	46.00 pCt.	46.38 pCt.
H	3.30 -	3.40 - .

Farbstoff.

Durch Oxydation der Base gelangt man, wie Otto Fischer ¹⁾ bereits erwähnte, zu Farbstoffen, die dem Bittermandelölgrün fast vollständig gleich sind. Es wurden dargestellt das salzsaure, essigsäure und pikrinsaure Salz.

Das Prikrat eignet sich zur Reindarstellung am ehesten. Sämmtliche Salze des Farbstoffs zeichnen sich durch äusserst lebhaften, rothen Metallglanz aus.

207. J. M. A. Kramps: Beitrag zur Kenntniss der Ureide.

(Eingegangen am 7. April 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Claus und Rembach fanden (Ann. Chem. Pharm. 179, 146), dass Schwefelharnstoff mit den Halogenen Additionsprodukte bilden kann. In der Erwartung, dass die Einwirkung der Halogene auf Schwefelhydantoin in gleicher Weise verlaufen würde, stellten Claus und Neuhöffer (diese Berichte X, 825) Versuche über die Einwirkung von Chlor und Brom auf Schwefelhydantoin an. Sie erhielten aber weder Additions- noch Substitutionsprodukte, während die Kette des Schwefelhydantoin's gelöst wurde. —

Veranlasst durch eine Mittheilung von E. Mulder, der durch Einwirkung von Brom auf Schwefelhydantoin Dibromschwefelhydantoin erhalten hatte (diese Berichte VIII, 1263) unternahm ich eine Wiederholung der Versuche von Claus und Neuhöffer. Die erhaltenen Resultate erlaube ich mir, der Gesellschaft in kurzem Auszuge mitzutheilen.

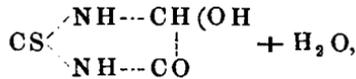
Einwirkung von Chlor auf Schwefelhydantoin.

Ein langsamer Chlorstrom wurde durch eine in eine Kältemischung gestellte Lösung von Schwefelhydantoin in sehr verdünnter Salzsäure geleitet. Nach einer halben Stunde ungefähr setzen sich rasch weisse Flocken ab, die bei längerem Durchleiten von Chlor langsam wieder verschwanden. Wurde der Process rechtzeitig unterbrochen, so erhielt

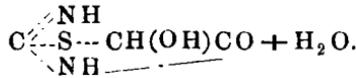
¹⁾ Diese Berichte XII, 1689.

ich aus 7 g Schwefelhydantoin 2 g des weissen Körpers. Unter dem Mikroskop hatten die Flocken das Ansehen von Würzchen, die aus undeutlichen Nadeln zusammengesetzt waren. Sie waren unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, unter Zersetzung lösten sie sich in Alkalien. Die alkalischen Lösungen fluorescirten grün. Zwischen 110—120° fand langsame Zersetzung statt.

Die Analyse ergab, dass der Körper chlorfrei war, und dass die Zusammensetzung noch am besten übereinstimmte mit der Formel



nach Liebermann und Lange



	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	24.44	25.04	24.87	—	—	—	24.00
H	3.72	3.85	3.87	—	—	—	4.00
N	—	—	—	18.73	—	—	18.66
S	—	—	—	—	21.62	21.53	21.33.

Einwirkung von Brom auf Schwefelhydantoin.

Ein Ueberschuss von Brom wurde zu einer Lösung von Schwefelhydantoin in sehr verdünnter Salzsäure gegeben. Nach einigen Stunden hatten sich schöne, beinahe farblose Krystalle gebildet. Aus 8 g Schwefelhydantoin wurden 6 g Krystalle erhalten. Sie waren unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch heisses Wasser wurden sie zersetzt.

In der Mutterlauge wurde Oxalsäure nachgewiesen (das Kalksalz wurde analysirt), während bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelhydantoin von diesem Körper keine Spur gebildet war. Die Krystalle waren Dibromschwefelhydantoin.

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{SBr}_2$
	I.	II.	III.	
C	13.97	—	—	13.14
H	1.04	—	—	0.73
N	—	10.27	—	10.22
S	—	—	13.02	12.95
Br	—	—	57.83	58.39.

Während der Darstellung des Schwefelhydantoin für obige Versuche erhielt ich Schwefelhydantoin säure auf einem Wege, der sich von dem durch Maly bei der Bereitung dieser Säure befolgten (diese

Berichte X, 1849) unterscheidet. Maly meint, dass die Säure allein dann entstehen kann, wenn die bei der Reaktion von Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff gebildete Salzsäure rasch neutralisirt wird. Geschieht dies nicht, so wird nach ihm nur Schwefelhydantoin gebildet.

Ich liess die wässerige Lösung von Monochloressigsäure und Schwefelharnstoff in der Kälte stehen, ohne die Salzsäure zu neutralisiren. Nach einigen Stunden waren dann die Wände des Gefässe mit einer schönen, baumförmig verzweigten Krystallmasse bedeckt, die ich anfänglich für salzsaures Schwefelhydantoin hielt, die aber durch die Analyse als reine Schwefelhydantoinensäure erkannt wurde.

In der oben citirten Abhandlung theilt E. Mulder seine Versuche mit, durch Einwirkung von Monobromacetylharnstoff auf Schwefelharnstoff den Körper $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ darzustellen (nach Liebermann und Lange $\text{NH} : \text{CNH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$).

Die Versuche führten nicht zu entscheidenden Resultaten. —

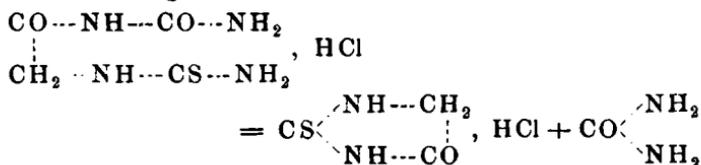
Ich wiederholte die Versuche, bediente mich indessen des Monochloracetylharnstoffs als Ausgangspunkt.

Monochloracetylchlorid und Harnstoff wurden in aequivalenten Mengen mit einander gemischt, das Gemenge wurde umgerührt, bis die ganze Masse fest geworden war, und also der Monochloracetylharnstoff sich gebildet hatte. Zu dieser festen Masse wurde sofort eine aequivalente Menge Schwefelharnstoff gegeben und das Ganze bei einer Temperatur von 60—70° in Alkohol gelöst. Kaum hatte die Lösung stattgefunden, so setzten sich grössere Mengen eines flockigen Körpers ab, der weiss mit einem Stich in's Gelbe war. Die Ausbeute war gleich dem Gewicht des angewendeten Monochloracetylchlorids. Die Analyse ergab, dass dem Körper die Zusammensetzung $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl}$ zukam (nach Liebermann und Lange $\text{ClC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$).

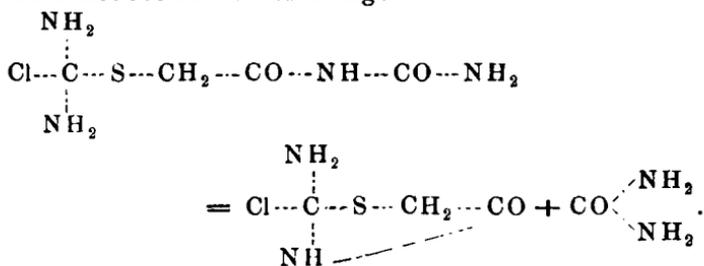
	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	22.78	22.75	—	—	22.59
H	4.58	4.53	—	—	4.23
N	—	—	26.92	—	26.35
S	—	—	—	14.52	15.06
Cl	—	—	—	16.50	16.70.

Der Körper war löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, durch Ammoniak wurden aus der wässerigen Lösung feine, seiden glänzende Nadeln niedergeschlagen, die aus Schwefelhydantoin bestanden. In der Mutterlauge dieser Nadeln wurde Harnstoff nachge-

wiesen. Der Körper wurde also durch Wasser wahrscheinlich zersetzt nach der Gleichung:



oder nach Liebermann und Lange



In der Erwartung, durch Einwirkung von Monochloracetyldimethylharnstoff auf Schwefelharnstoff ein stabileres Produkt zu erhalten, liess ich die beiden Körper wie oben in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 70—80° auf einander einwirken. Es setzten sich nach längerer Zeit Krystalle ab von salzsaurem Schwefelhydantoin.

In der Kälte hingegen entstanden nach einigen Stunden Würzchen, die aus Nadeln bestanden und die nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3) + \text{HCl}$ besaßen, oder nach Liebermann und Lange $\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
C	29.03	30.66	—	—	29.94
H	5.99	5.92	—	—	5.40
N	—	—	23.44	—	23.28
S	—	—	—	12.90	13.31
Cl	—	—	—	13.90	14.74.

Der Körper war jedoch wenig beständig und wurde schon durch Wasser in salzsaures Schwefelhydantoin und Dimethylharnstoff zersetzt.

Roermonde, Laborat. der höheren Bürgerschule, 1. April 1880.