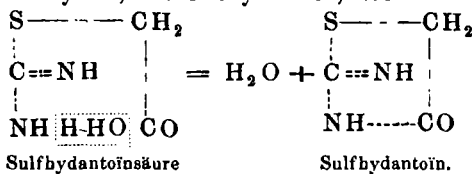
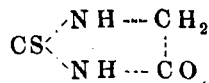


Die zuerst entstehende Sulphydantoinsäure geht aber unter Wasser-
austritt in ihr Anhydrid, das Sulphydantoïn, über:



Die gleiche Formel haben Liebermann und Lange ¹⁾ auf Grund meiner früheren Versuche über die Spaltung des Sulphydantoïns und auf Grund der von ihnen am Diphenylsulphydantoïn beobachteten und analog verlaufenden Zersetzung vorgeschlagen, entgegen der bisher allgemein üblichen Formel, nach welcher das Sulphydantoïn



geschrieben wurde. Auch ich glaubte früher von dieser Formel ausgehen zu müssen und suchte deshalb das Auftreten von Thioglycol säure durch secundäre Prozesse zu erklären. Jetzt, nachdem es mir gelungen ist auch umgekehrt aus den Zersetzungsprodukten das Sulphydantoïn wieder zusammenzusetzen, erscheint in der That die von Liebermann vorgeschlagene Formel sicher begründet zu sein.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mit der beschriebenen Synthese wohl ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Sulphydantoïnen aus Thiosäuren gefunden sein dürfte.

351. Rudolf Andreasch: Ein neues Derivat des Sulphydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April 1880 vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Ueberschichtet man je 5 g reinen Sulphydantoïns, das man in Krystallen verwenden muss, in einem hohen Becherglase mit 50 ccm Salzsäure von 1.08 Dichte, trägt etwa ein fünftel von 4.2 g feingepulverten, chloresäuren Kalis ein und erwärmt nun ganz schwach über dem Drahtnetze, so erfolgt eine rasche Einwirkung, die man durch fleissiges Umschütteln begünstigt; hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man eine zweite Partie der abgewogenen Menge des chlor-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1588.

sauren Kalis ein, schüttelt fortwährend um und leitet, falls die Reaktion nicht von selbst beginnt, dieselbe durch ganz kurzes Erwärmen wieder ein, wobei man aber Sorge tragen muss, einen zu heftigen, von Chlorentwicklung begleiteten Verlauf durch sofortiges Abkühlen unter einem Wasserstrahle zu verhindern. Ballt sich das Sulfbydantoïn zu grösseren Stücken zusammen, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe, damit es nicht unangegriffen zurückbleibt. Hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man den Rest des chlorsauren Kalis in etwa drei Portionen ein, indem man wieder abwechselnd erwärmt oder kühlt.

Wurde genau nach dieser Vorschrift verfahren, so hat sich am Ende alles ohne merkbare Chlorentwicklung gelöst und die farblose Flüssigkeit trübt sich alsbald durch ein abgechiedenes Krystallmehl, das sich besonders an den vom Glasstabe berührten Stellen des Becherglases ansetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte saugt man den Krystallbrei auf einem Glaswollefilter mittelst der Wasserluftpumpe trocken, spült mit etwas Alkohol nach, um die anhängende Salzsäure zu entfernen, und krystallisirt das zurückbleibende, schneeweisse Krystallmehl nach dem Austrocknen aus wenig heissem Wasser um. Bei langsamem Erkalten schießen nun mehrere Millimeter lange, zu Drusen vereinigte Tafeln an, die nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen rein sind.

Die Krystalle sind wasserhell, luftbeständig, verlieren bei 100° C. nichts an Gewicht und stellen das Kaliumsalz einer stickstoff- und schwefelhaltigen Säure da. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
C	—	—	16.18	—	—	—	16.02	—	—	16.23	16.24
H	—	—	2.66	—	—	—	2.48	—	—	2.70	2.43
K	17.77	17.20	—	17.41	—	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	12.29	—	—	—	12.46	—	—
S	—	—	—	—	—	14.93	—	15.14	—	—	—

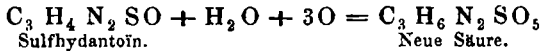
Diese Zahlen führen zur Formel:



welche verlangt:

	Berechnet		Gefundenes Mittel
C ₃	36	16.36	16.17
H ₅	5	2.27	2.57
K	39	17.73	17.46
N ₂	28	12.73	12.38
S	32	14.55	15.03
O ₅	80	36.36	36.39
	220	100.00	100.00.

Der freien Säure, die ich freilich nicht zu isoliren vermochte, würde also die Formel $C_3H_6N_2SO_5$ entsprechen, und es ergibt sich mithin folgende Entstehungsgleichung für dieselbe:



Die Ausbeute an Kalisalz betrug im Durchschnitt 70 pCt. vom Gewichte des verwendeten Sulphydantoin, doch müssen die oben gegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kalisalz erhalten wird.

Hr. Prof. J. Rumpf hatte die Freundlichkeit die Krystallbestimmung vorzunehmen. Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an ¹⁾.

Das Salz, das ich aus später zu erörternden Gründen als „carbamidsulfonessigsäures Kalium“ bezeichne, löst sich in kaltem Wasser nur wenig auf, ist dagegen in heissem Wasser sehr leicht löslich; die genaue Bestimmung ergab:

100 Theile Wasser von 22° C. lösen 1.7 Theile Salz
und 100 - - - 100° C. - 23.27 - -

oder 1 Theil Salz braucht:

58.6 Theile Wasser von 22° C. und
4.3 - - - 100° C.

zu seiner Lösung.

In Alkohol ist das Salz unlöslich, weshalb auch die kalte, wässrige Lösung durch Zusatz desselben nach einiger Zeit krystallinisch gefällt wird.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und verbrennt dann mit der blauen Flamme des Schwefels.

Andere Salze, sowie die freie Säure aus dem Kaliumsalze darzustellen ist mir nicht gelungen, da die Lösung desselben mit keinem anderen Metallsalze Niederschläge erzeugt.

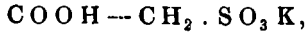
Zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers wurde die Einwirkung von salpetriger Säure versucht, da aus verschiedenen Gründen anzunehmen war, dass eine aus Harnstoff und Sulfonessigsäure gepaarte Verbindung vorlag und die salpetrige Säure unter Zerstörung des Harnstoffrestes die Sulfonessigsäure abspalten würde.

Je 5 g des Salzes wurden in heissem Wasser gelöst und salpetrige Säure bis zum Aufhören der starken Kohlensäureentwicklung eingeleitet. Die eingedampfte Flüssigkeit erstarrte unter der Luftpumpe zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren anfangs in zarten, dünnen und schmalen Prismen, später nach öfterem Umkrystallisiren in dicken, sechsseitigen Tafeln anschoss, welche sich

¹⁾ Die Details der Krystallbestimmung sind im Originale nachzusehen.

schon in kaltem Wasser sehr leicht zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auflösen.

Die Analyse dieses stickstofffreien Körpers lieferte Zahlen, welche mit der Formel des sauren, sulfonessigsäuren Kaliums, $C_2H_3KSO_5$, oder



übereinstimmen:

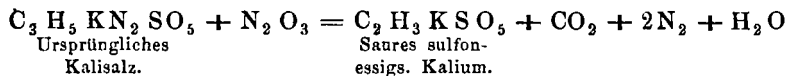
		Berechnet			Gefunden		
C_2	24	13.48 pCt.	—	—	13.52	—	pCt.
H_3	3	1.69 -	—	—	2.04	—	-
K	39	21.91 -	21.34	21.51	—	—	-
S	32	17.98 -	—	—	—	17.91	-

Da sich in der Literatur nur Angaben über neutrale, aber nicht über saure, sulfonessigsäure Salze vorfinden, wurde zur vollständigen Sicherstellung nach Angabe Melsen's¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Eisessig u. s. w. das Barytsalz der Sulfonessigsäure dargestellt, dieses durch Schwefelsäure zerlegt, das saure Filtrat zur Abscheidung der überschüssigen Schwefelsäure mit etwas kohlenurem Blei behandelt und aus der Lösung die geringe Menge gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die erhaltene, durch Stehenlassen in einer flachen Schale von Schwefelwasserstoff befreite Lösung wurde zur Hälfte mit Kalilauge neutralisirt, die andere Hälfte zugegeben und im Wasserbade eingedampft. Der hinterbleibende Syrup erstarrte allmählig zu Krystallen von ganz gleichem Habitus, wie die früher aus dem carbamidsulfonessigsäurem Kalium erhaltenen, sodass an der Identität beider nicht zu zweifeln war.

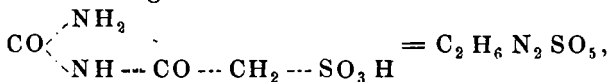
Eine Kaliumbestimmung lieferte Zahlen, die für das saure, sulfonessigsäure Kalium stimmen:

Berechnet für $C_2H_3KSO_5$	Gefunden
K 21.91 pCt.	21.65 pCt.

Das carbamidsulfonessigsäure Kalium wird also durch die salpetrige Säure unter Abspaltung von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Stickstoff in saures, sulfonessigsäures Kalium verwandelt:



Dadurch erscheint nun die im Kalisalz angenommene Säure in der That als ein Derivat der Sulfonessigsäure und ihre Constitution wäre durch folgende Formel auszudrücken:

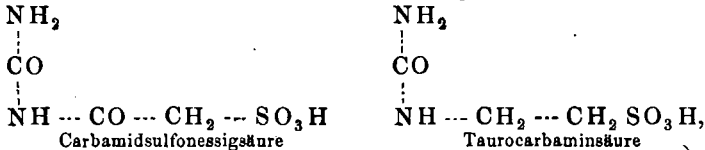


) Ann. Chem. Pharm. 52, 275.

so dass sie passend als Carbamidulfonessigsäure zu bezeichnen ist.

Die Carbamidulfonessigsäure ist zugleich ein weiterer Beweis für die neue Sulfhydantoinformel, weil sich nur auf Grundlage dieser ihre Bildung, ohne complicirte molekulare Umlagerungen voraussetzen, erklären lässt.

Die Constitution der Carbamidulfonessigsäure erinnert an jene der von E. Salkowski ¹⁾ aus Taurin und Kaliumpseudocyanat dargestellten Taurocarbaminsäure:



jedoch konnte aus taurocarbaminsaurem Kalium weder durch Oxydation mit Salpetersäure, noch mit chloresurem Kalium und Salzsäure carbamidulfonessigsäures Kalium erhalten werden.

352. S. Levy und G. Schultz: Ueber gechlorte Chinone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Im Anschluss an die Untersuchungen des Einen von uns über die Einwirkung von Ammoniak, Aminen u. s. w. auf Halogenderivate der Chinone haben wir uns zunächst mit der Darstellung und näheren Erforschung der gechlorten Chinone beschäftigt. Wöhler's interessante Beobachtung, dass Chinon durch Salzsäure in Monochlorhydrochinon übergeht, liess es uns als wahrscheinlich erscheinen, dass unter denselben Bedingungen aus dem Monochlorchinon ein Dichlorhydrochinon, aus Dichlorchinon Trichlorhydrochinon und aus dem Trichlorchinon Tetrachlorhydrochinon entstehen könnte. Vermöge dieser Reaktion und Oxydation der jedes Mal erhaltenen Chlorsubstitutionsprodukte des Hydrochinons schien es dann möglich, von dem Chinon ausgehend, gleichsam wie auf einer Treppe, zum Chloranil zu gelangen. In der That kann dieser Uebergang ohne grosse Schwierigkeit bewirkt werden.

Monochlorhydrochinon $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \right.$. Dieser schon von Wöhler dargestellte Körper bildet weisse, bei 98° schmelzende Krystalle. Mit Essigsäureanhydrid geht er in eine bei 72° schmelzende

¹⁾ Diese Berichte VI, 744 und 1191.