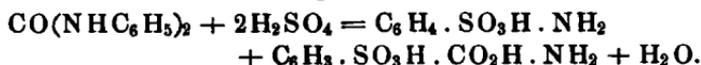


191. W. Hentschel: Ueberführung von Carbanilsäureäther in Amidobenzoëssäure.

(Eingegangen am 16. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer kurzen Mittheilung¹⁾ habe ich über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbanilid berichtet; das letztere zerfällt bei dieser Einwirkung in Sulfanilsäure und Amidobenzoëlsulfosäure; ich führte auch an, dass sich die beiden Säuren durch Eindampfen ihrer Baryumsalze trennen lassen, indem das zuerst und schon in der Hitze sich ausscheidende Baryumsalz einen Baryumgehalt aufwies, welcher sich dem für Amidobenzoëlsulfosäure berechneten nahezu gleichstellt. In Lösung bleibt das Baryumsalz der Sulfanilsäure, welches sich bei weiterem Eindampfen in langen prismatischen Krystallen ausscheidet; die hieraus gewonnene Sulfanilsäure wurde unter Anderem durch eine Schwefelbestimmung identificirt.

Ich habe es zum Schluss jener Abhandlung versucht, den gedachten Verlauf dieses Processes durch folgendes Schema zu veranschaulichen:



Ich habe mich überzeugt, dass zur glücklichen Ausführung dieses Processes eine dem Siedepunkte des Wassers naheliegende Temperatur erforderlich sei; erwärmt man die Mischung von Säure und Carbanilid nur wenig mehr, so tritt viel Kohlensäure aus und es resultirt ein einheitliches Produkt — Sulfanilsäure — entsprechend der geläufigen, wohl allenthalben verzeichneten Meinung, dass Anilide mit Schwefelsäure Sulfanilsäure liefern. Ich habe die Menge der hierbei austretenden Kohlensäure bestimmt und auch eine Baryumbestimmung des nach Ausfällung der Schwefelsäure gewonnenen sulfanilsauren Baryts ausgeführt, wobei ich folgende Zahlen gefunden habe:

I. 4.5398 g Carbanilid wurden mit 35 g reiner concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt (bei raschem Erhitzen auf 150° tritt sehr stürmische Kohlensäureentwicklung ein), das entweichende Gas über Chlorcalcium getrocknet und in Kalilauge aufgefangen; es fand sich eine Kohlensäuremenge von 0.8799 g, entsprechend 19.38 pCt. Kohlensäure, gegenüber einer berechneten Procentzahl von 20.75.

II. 1.8700 g des Baryumsalzes gaben 0.9038 g BaSO₄, entsprechend 0.53185 g oder 28.42 pCt. Baryum; für (C₆H₄NH₂SO₃)₂ Ba berechnet 28.48 pCt. Baryum.

Es ist mir nun durch Trennung der Baryumsalze nicht gelungen, grössere Mengen reiner Amidobenzoëlsulfosäure zu gewinnen, weil

¹⁾ Diese Berichte 1884, p. 1287.

die Trennung der Salze nur schwierig und unvollkommen gelingt; nur die ersten in der Hitze abgeschiedenen Partien des Salzes sind nahezu rein, im Uebrigen zeigen die Baryum-, wie auch die Bleisalze, eine entschiedene Neigung zum Zusammenkrystallisiren; nach längerem Bemühen habe ich von einer glatteren Trennungsmethode abgesehen; ich konnte das um so eher, als es mir mittlerweile gelungen war, aus anderem Ausgangsmaterial einen einheitlichen Körper zu gewinnen, dessen Reindarstellung keine Schwierigkeiten bot.

Die Erwägung lag nahe, dass bei Anwendung einfach phenylirten Harnstoffs sich nur Amidbenzoësulfosäure bilden könnte, da der zweite kohlenstofffreie Phenylrest hier fehlt; freilich hat sich diese Meinung nicht bestätigt, dafür brachte mich aber die Fortsetzung ähnlicher Bemühungen zu einem befriedigenden Resultate. Phenylharnstoff löst sich fast augenblicklich in rauchender Schwefelsäure (ich habe 1 Theil Harnstoff auf 4 Theile Schwefelsäure angewendet), es tritt heftige Erwärmung ein, die bei zu raschem Eintragen des Harnstoffs leicht zum Auftreten starker Kohlensäureströme sich steigern kann, weshalb mit Vorsicht verfahren wurde; mit der Lösung ist auch eine Umsetzung vollzogen, in Wasser erfolgt keine oder nur eine schon beim Schütteln lösliche Ausscheidung; nach der Fällung der Schwefelsäure durch Bleicarbonat und Einengung der bleihaltigen Lösung erhält man eine krystallinische Ausscheidung, welche aus einem Gemenge von sulfanilsaurem und amidbenzoësulfosaurem Baryt besteht; der Bleigehalt deutete constant auf eine Mischung gleicher molekularer Gewichte der Salze; ich fand 34.4 pCt. Blei, es berechnet sich für jenes Gemenge im Verhältniss von 1:1 Molekül 34.98 pCt.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylharnstoff vollzieht sich deshalb möglicherweise unter Abspaltung von Harnstoff; ich habe den betreffenden Nachweis nicht angetreten.

Das gewünschte Resultat zeigte sich bei Anwendung von Carbanilsäuremethylether. Die Aether der Carbanilsäure werden gewöhnlich durch Einwirkung von Anilin auf ätherische Lösungen der Chlorameisensäureäther gewonnen; ich habe ein viel schöneres und überraschendes Resultat durch Zusammenschütteln der beiden Körper mit Wasser erhalten; es ist zweckmässig, einen kleinen Ueberschuss von Anilin anzuwenden und denselben nach dem Zusammenschütteln durch Zusatz von etwas Salzsäure zu lösen; beim Erkalten erstarrt der bei Anwendung grösserer Mengen geschmolzene Aether zu einem rein weissen Krystallkuchen, während sich aus der wässrigen Lösung gleichzeitig grosse prismatische Krystalle absetzen. Der abgetrocknete Kuchen liefert zerrieben ein weisses krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 47° C., welchen Schmelzpunkt auch die aus der Lösung abgeschiedenen und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle zeigten.

Ich habe mich durch eine Verbrennung von der Reinheit des Körpers überzeugt.

0.2744 g Substanz gaben eine Gewichtszunahme des Kaliapparates um 0.6405 g, entsprechend 0.17468 g oder 63.66 pCt. Kohlenstoff und 0.1572 g Wasser, entsprechend 0.01746 g oder 6.36 pCt. Wasserstoff.

Berechnet		Gefunden
für $\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$		
C	63.57	63.66 pCt.
H	5.96	6.36 »

Der Carbanilsäureäther löst sich ebenso leicht in rauchender Schwefelsäure wie Phenylharnstoff; es genügen 2, höchstens 3 Theile der Säure auf 1 Theil des Aethers; auch hier tritt Erwärmung ein und muss zur Vermeidung des Freiwerdens von Kohlensäure langsam oder unter Abkühlung operirt werden. Zuweilen ist die Operation nach dem Eintragen des Aethers beendet; ist das nicht der Fall, was am Auftreten einer Trübung beim Eintragen der schwefelsauren Lösung in Wasser erkannt wird, so genügt zur Vollendung der Umsetzung ein geringes Erwärmen bis zum Auftreten der ersten Kohlensäureblasen zur Vollendung der Umsetzung.

Nachdem die dickflüssige Lösung in Wasser gegossen und alle Schwefelsäure durch überschüssiges reines kohlen-saures Blei entfernt worden ist, erhält man eine wasserhelle Bleisalzlösung, welche bei starker Einengung zu einem Brei von prismatischen Krystallen erstarrt.

Diese Krystalle zeigen nach dem Trocknen bei 110° einen Bleigehalt von 31.15 pCt.

(1.1459 g der Substanz gaben 0.5226 g PbSO_4 , entsprechend 0.3570 g Pb); für den Methyläther des amidobenzoösäuresulfosauren Bleisalzes berechnet sich der Metallgehalt auf 31.04 pCt. Pb.

Die durch Schwefelwasserstoff entbleite Salzlösung lieferte beim Eindampfen eine in prismatischen Krystallen sich abscheidende Säure, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und durch Eintrocknen der wässrigen Lösung gewonnen wurde, da sie wegen ihrer Leichtlöslichkeit nur wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt. 50 g Carbanilsäureäther lieferten zwischen 50 und 60 g dieser Substanz. Dieselbe wurde ohne Zersetzung zu erleiden bei 110° getrocknet; sie schmilzt vorübergehend bei 188° , indem gleichzeitig viel Kohlensäure austritt, bei weiterem Erhitzen — schon bei 260° — tritt Harzbildung und endlich unter starkem Aufblähen Verkohlung ein.

Die nachstehend verzeichneten analytischen Bestimmungen haben die vorausgesetzte Natur des Körpers bestätigt.

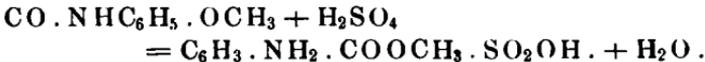
I. 0.4051 g Substanz gaben elementaranalytisch verbrannt 0.6186 g Kohlensäure, entsprechend 0.1687 g oder 41.64 pCt. Kohlenstoff und 0.1516 g Wasser, entsprechend 0.01684 g oder 4.15 pCt. Wasserstoff.

II. 0.6088 g Substanz gaben 30.7 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 6.5° C. und einem Barometerstand von 750.65 mm, entsprechend 0.0368 g oder 6.06 pCt. Stickstoff.

III. 0.4324 g Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr gaben 0.4340 g BaSO₄, entsprechend 0.0596 g oder 13.77 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für C ₆ H ₃ NH ₂ .CO ₂ CH ₃ .SO ₃ H.
C	41.64	41.56 pCt.
H	4.15	3.90 »
N	6.06	6.06 »
S	13.77	13.85 »

Diese ziffermässigen Belege wie auch das ganze Verhalten des Körpers haben mich überzeugt, dass ich es wirklich mit einem amidobenzoësulfosauren Methyläther zu thun habe, dessen Entstehung aus Carbanilsäureäther in folgender Weise zu formuliren ist:



Diese Reaktion hat für mich ein besonderes Interesse, weil ich vom Carbanilsäureäther ausgehend schon vor längerer Zeit eine Synthese der Amidobenzoësäure angestrebt habe, nur in der täuschenden Voraussetzung, dass diese auf einer intermolekularen Umlagerung beruhende Synthese durch Einwirkung von Alkalien auf den Carbanilsäureäther zu erreichen sei. Ich bin auf diesem Wege zu einem Derivate des Guanidins gelangt. Auf Grund welcher Voraussetzungen ich diese Synthese nunmehr durch Säurewirkung angestrebt und gefunden habe, ist bereits in der eingangs dieser Abhandlung citirten Mittheilung angeführt worden.

Ich komme noch mit ein paar Worten auf den Methyläther der Amidobenzoësulfosäure zurück, bemerke aber, dass ich keine weiteren Derivate desselben dargestellt habe, da es mir nur auf den angeführten prinzipiellen Nachweis ankam.

Der Aether schmilzt, wie schon angeführt etwas unter 190° und giebt hierbei viel Kohlensäure ab; es entbindet sich auf 1 Molekül desselben 1 Molekül Kohlensäure.

8.1658 g der Substanz lieferten 1.6589 g Kohlensäure entsprechend 20.31 pCt.; für 1 Molekül Kohlensäure berechnet sich die Procentziffer 19.05; die Gasentwicklung beginnt schon bei 160°. Die Schmelze ist in heissem Wasser löslich und scheidet beim Erkalten rhombische Platten aus, deren Habitus sie als Sulfanilsäure erkennen lässt; ich habe die Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt und durch Metallbestimmungen jene Meinung bestätigt gefunden; zwei Präparate (verschiedene Krystallisationen) bei 110° getrocknet zeigten 28.35 und 28.44 pCt. Baryum; für sulfanilsauren Baryt berechnen sich 28.40 pCt. Baryum. Es hatte sich

neben der Sulfanilsäure noch ein nicht näher untersuchtes basisches Oel gebildet, welches sich aus der Mutterlauge von den Sulfanilsäurekrystallen auf Zusatz von Natronlauge ausschied.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure oder Salzsäure auf 150°, letzteres im geschlossenen Rohr, entwickelt der Aether viel Kohlensäure und es resultirt Sulfanilsäure; das durch Schwefelsäure gewonnene Produkt habe ich durch eine Schwefelbestimmung identificirt: 0.4704g der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0.6088 g BaSO₄ entsprechend 0.08365g oder 17.8pCt. Schwefel; für Sulfanilsäure berechnen sich 18.4 pCt. Schwefel.

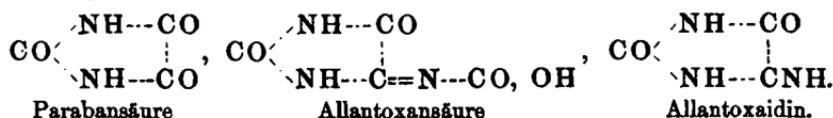
Auf Grund der vorstehend mitgetheilten Untersuchung ist der Lehrsatz, dass Anilide mit Schwefelsäure Sulfanilsäure geben, dahin zu beschränken, dass die Anilide der Kohlensäure unter bestimmten Bedingungen substituirte Amidobenzoësäuren liefern.

Jena, den 15. März 1885.

192. J. Ponomarew: Ueber die synthetische Bildung von Allantoxansäure aus Parabansäure.

(Eingegangen am 19. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung »zur Geschichte der Harnsäure-Derivate«¹⁾ habe ich die Meinung ausgesprochen, dass die Allantoxansäure und Allantoxaidine in nahem Zusammenhange mit Parabansäure stehen. Ich habe diese Meinung gestützt auf die Bildung der Allantoxansäure beim Oxydiren des Allantoins in alkalischer Lösung, sowie auf das chemische Verhalten der Allantoxansäure und seines nächsten Derivates, des Allantoxaidins. Ich betrachtete nämlich Allantoxansäure und Allantoxaidin als Parabansäure, worin ein Atom Sauerstoff durch Carbaminsäurerest (in Allantoxansäure) und durch Imidrest (in Allantoxaidin) vertreten sind.



¹⁾ Journal der russisch-chemischen Gesellschaft XI und diese Berichte XI, 2156.