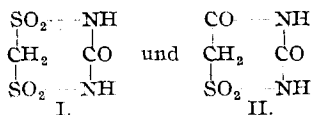


## 98. K. Bodendorf und Norbert Senger: Versuche zur Darstellung von Sulfoessigsäure-ureiden.

[Aus d. Pharmazcut. Institut d. Universität Istanbul.]  
(Eingegangen am 9. Februar 1939.)

Unter den Schlafmitteln nehmen Säureamide, insbesondere Barbitursäurederivate, eine bevorzugte Stellung ein; zu einer anderen Reihe von Schlafmitteln gehören gewisse Sulfone, wie Sulfonal, Trional und Tetronal. Es wäre nun in pharmakologischer Hinsicht interessant, zu wissen, wie sich Sulfonanalogue der Barbitursäure, also die cyclischen Ureide der Methionsäure und der Sulfoessigsäure



verhalten. Versuche zur Darstellung der Verbindung I sind vor einiger Zeit von Schröter<sup>1)</sup> und kürzlich auch von John C. Bauer und Jenkins<sup>2)</sup> beschrieben worden; das Ziel der Arbeiten ist jedoch nicht erreicht worden.

Wir beabsichtigten zunächst die Darstellung der Verbindung II, weil — ausgehend von der Sulfoessigsäure — zu erhoffen war, daß sich zumindest die Carboxylgruppe in bekannter Weise mit Harnstoff würde verknüpfen lassen, und daß dann eine gewisse Aussicht dafür bestand, dieses Halbüreid zum cyclischen Ureid zu schließen. Zugleich wollten wir dabei Unterschiede in der Reaktionsweise der Carbonsäure- und der Sulfonsäuregruppe studieren.

Die erste Stufe der Reaktion, nämlich die Darstellung des Halbüreids der Sulfoessigsäure, ließ sich ohne Schwierigkeit verwirklichen. Das cyclische Ureid konnte jedoch nicht erhalten werden. Wir berichten trotzdem über diese Versuche, weil die Fragestellung ein gewisses Interesse besitzt, und weil einige Ergebnisse uns erwähnenswert erscheinen. Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die Analogie zwischen Barbitursäure und Sulfoessigsäure rein formaler Natur ist, und daß die Verbindungen I und II wenigstens auf den für Barbitursäuren gangbaren Wegen nicht darstellbar sind.

Zur Gewinnung von Barbitursäurederivaten führt bekanntlich die Kondensation der entsprechenden Malonester mit Harnstoff bei Gegenwart von Natriumalkoholat sicher zum Ziel<sup>3)</sup>. Überträgt man dieses Verfahren auf Sulfoessigsäure-ester, so findet gleichfalls eine Kondensation statt, und man erhält in guter Ausbeute ein krystallines Reaktionsprodukt, das sich in Wasser leicht löst. Beim Ansäuern liefert die Lösung Krystalle, die jedoch nicht das cyclische Ureid II, sondern das Natriumsalz der Ureido-sulfoessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$  (III), darstellen. Das Salz erwies sich als identisch mit dem von Andreasch<sup>4)</sup> aus Bromacetylharnstoff mit Natriumsulfit hergestellten ureido-sulfoessigsäuren Natrium. Es hat sich demnach bei der Kondensation die Carbonsäure-Gruppe in normaler Weise mit Harnstoff vereinigt, während die Sulfonsäure-ester-Gruppe durch Alkoholat unter Ätherbildung gespalten wurde. Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen ließ sich die Reaktion nicht in die gewünschte Bahn leiten.

<sup>1)</sup> A. 418, 161 [1918].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. pharmac. Ass. 26, 485 [1937].

<sup>3)</sup> F. Fischer u. A. Dilthey, A. 335, 334 [1904].

<sup>4)</sup> B. 13, 1423 [1880]; Monatsh. Chem. 43, 485 [1922].

Versuche, von der Verbindung III durch Kondensation mit Phosphorchloriden zum cyclischen Ureid II zu gelangen, waren erfolglos. Wir haben uns auch lange vergeblich bemüht, die freie Ureido-sulfoessigsäure zu erhalten; erst später, als uns die Darstellung ihres Äthylesters (VII) gelang, haben wir feststellen können, daß die freie Säure wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isoliert werden kann.

Eine andere Möglichkeit, zum cyclischen Ureid zu gelangen, besteht in der Umsetzung von Sulfoessigsäure-dichlorid mit Harnstoff. Das Sulfoessigsäurechlorid,  $\text{ClCO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  (IV), ist bisher nicht beschrieben worden<sup>5)</sup>. Wir stellten es in Anlehnung an die Darstellung des Methionsäure-chlorids<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf freie, bei 160°/10 mm entwässerte Sulfoessigsäure dar, die dann noch 1 Mol. Krystallwasser enthält. Das so erhaltene Dichlorid läßt sich auch durch wiederholte, sorgfältige fraktionierte Destillationen nicht vollständig von begleitenden Phosphorverbindungen befreien<sup>7)</sup>. Völlig rein, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhält man es aus Sulfoessigsäure und überschüssigem Thionylchlorid als schwach rauchende Flüssigkeit vom Sdp.<sub>1</sub> 86—87°. Das Sulfoessigsäurechlorid setzt sich mit Harnstoff schon beim Verreiben in der Kälte unter HCl-Entwicklung um, wobei ein weißes, salbenartiges Produkt entsteht, das nicht zur Krystallisation gebracht werden kann. Auch nach wochenlangem Stehenlassen im Exsiccator über KOH verändert es sich nicht und weist dann noch einen Chlorgehalt auf, der etwa dem Halbureid-Halbchlorid entspricht; beim Zersetzen mit Wasser und nachfolgender Neutralisation kann wieder das vorher beschriebene Natriumsalz der Ureido-sulfoessigsäure (III) erhalten werden. Es handelt sich bei dem Produkt also um das Sulfochlorid der Ureido-sulfoessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  (V). Beim Erhitzen des Stoffs tritt vollständige Zersetzung ein, die bis zum Ammoniumsalz der Sulfoessigsäure führt. Da eine freiwillige Cyclisierung des Halbureid-Halbchlorids V nicht zu erreichen ist, wird auch verständlich, daß die Kondensationsversuche des ureido-sulfoessigsäuren Natriums mit Phosphorchloriden ergebnislos blieben. Da die Verbindung V, die uns als aussichtsreichste Vorstufe für die Gewinnung des cyclischen Ureids II erscheint, nicht zum Ringschluß zu bringen ist, erscheint es uns fraglich, ob das cyclische Ureid überhaupt zugänglich ist. Man könnte allenfalls noch an die Möglichkeit denken, daß die Sulfochloridgruppe in der Verbindung V aus irgendwelchen Gründen besonders reaktionsunfähig ist. Das ist aber tatsächlich nicht der Fall, wie sich aus folgenden Versuchen ergibt:

a) Mit Anilin setzt sich die Verbindung V schnell und glatt zu dem Anilid-Ureid der Sulfoessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (VI), um, das beim Erhitzen mit Anilin auf etwa 200° das Dianilid der Sulfoessigsäure liefert; dieses ist auch aus dem Dichlorid der Sulfoessigsäure mit Anilin zugänglich.

b) Mit absol. Alkohol setzt sich die Verbindung V zum Äthylester der Ureido-sulfoessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  (VII), um, eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmp. 168°, die beim Erwärmen mit Natronlauge ureidosulfoessigsäures Natrium(III) liefert. Gegen Wasser ist der

<sup>5)</sup> Siemens, B. 6, 659 [1873], konnte aus sulfoessigsäurem Natrium mit Phosphor-pentachlorid nur uneinheitliche Produkte erhalten, die er als Chlorid von chlorierter Sulfoessigsäure anspricht.

<sup>6)</sup> Schröter u. Herzberg, B. 38, 3389 [1905].

<sup>7)</sup> Helferich u. Gnüchtel, B. 71, 713 [1938], machten bei der Darstellung von Methansulfochlorid eine ähnliche Beobachtung.

Ester sehr empfindlich; beim Erwärmen mit Wasser ist die Verseifung in wenigen Minuten beendet. Es ist jedoch nicht möglich, auf diesem Wege die freie Säure zu erhalten, da infolge der dabei auftretenden stark sauren Reaktion die Ureidbindung hydrolysiert wird. Auch bei vorsichtigstem Arbeiten im Vakuum haben wir schließlich nur das Harnstoffsalz der Ureido-sulfoessigsäure fassen können.

Die von vornherein wenig erfolgversprechenden Versuche, den Ester VII mit Natriumalkoholat oder Phosphorchloriden zum Ringschluß zu bringen, sind erfolglos geblieben.

Im Dichlorid der Sulfoessigsäure IV erweist sich, wenigstens gegen Harnstoff, die Carbonsäurechlorid-Gruppe als die weitaus reaktionsfähigere; das ist nicht überraschend, da ja im allgemeinen Sulfonsäurechloride weniger reaktionsfähig erscheinen als Carbonsäurechloride. Wir glaubten daher, daß es gelingen würde, durch partielle Hydrolyse des Sulfoessigsäure-chlorids IV zu einem Halbchlorid der Formel  $\text{ClSO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zu gelangen, mit dem wir noch einmal die Umsetzung mit Harnstoff versuchen wollten. Es gelingt tatsächlich, das Dichlorid IV partiell zu hydrolysieren; wir verfahren dabei so, daß wir feuchte Luft durch eine Benzollösung des Dichlorids leiten. Dabei scheidet sich eine schön krystallisierende Verbindung vom Schmp.  $78^\circ$  ab, die auch die erwartete analytische Zusammensetzung des Halbchlorids ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_4$ ) besitzt. Überraschenderweise zeigt es sich aber, daß die Verbindung nicht das erwartete Sulfochlorid, sondern Acetylchlorid-sulfonsäure,  $\text{ClCOCH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (VIII), darstellt. Das Halbchlorid reagiert nämlich mit Anilin unter Bildung des Anilinsalzes der Anilido-sulfoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , das identisch ist mit dem Salz, welches man aus Bromacetanilid und Natriumsulfit und nachfolgender Umsetzung mit Anilin-hydrochlorid<sup>8)</sup> erhält. Mit Harnstoff reagiert das erhaltene Halbchlorid unter Bildung des Harnstoffsalzes der Ureido-sulfoessigsäure, das wir auch bei der Hydrolyse des Ureido-sulfoessigsäure-äthylesters VII erhielten, und das sich durch Erwärmen mit Natronlauge in ureido-sulfoessigsäures Natrium III überführen läßt.

Die Feststellung, daß im Sulfoessigsäure-chlorid die Sulfochlorid-Gruppe leichter hydrolysiert wird als die Carbonsäurechlorid-Gruppe, erscheint uns überraschend, da im allgemeinen Sulfonsäurechloride als weniger reaktionsfähig gelten. Wir haben daher an die Möglichkeit gedacht, daß das Sulfoessigsäure-chlorid nicht die angegebene Formel IV, sondern die

cyclische Konstitution  $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{Cl}_2$  (IX) besitzt. Wir halten diese Konstitution

jedoch für wenig wahrscheinlich, da wir keine Derivate erhalten haben, die sich auf diese Form zurückführen lassen. Das Dianilid, das wir aus dem Dichlorid mit Anilin erhalten haben, leitet sich sicher von der offenen Form ab, da ein Derivat der cyclischen Form unter der Einwirkung von Alkali leicht geöffnet werden sollte, während das erhaltene Dianilid tatsächlich erst bei langem Erhitzen mit ziemlich konzentriertem Alkali angegriffen wird.

Wenn im Sulfoessigsäure-chlorid die Sulfochlorid-Gruppe mit Wasser leichter reagiert als die Carbonsäurechlorid-Gruppe, mit Harnstoff dagegen überhaupt nicht zur Reaktion gebracht werden kann, so bleibt als Erklärung wohl nur die Annahme, daß Sulfonsäureureide zumindest auf diesem Wege nicht zugänglich sind. U. W. sind auch Sulfonsäureureide bisher nicht be-

<sup>8)</sup> Stillich, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 53 [1906].

schrieben worden; Remsen und Garner<sup>9)</sup> und Elander<sup>10)</sup> konnten bei der Umsetzung von Benzolsulfochlorid mit Harnstoff das erwartete Ureid nicht erhalten. Kürzlich erwähnt G. Maschek<sup>11)</sup>, daß aus Pyridin-3-sulfochlorid und Harnstoff das Ureid nicht zu gewinnen war. Es erscheint lohnend, zu untersuchen, ob Sulfoessigsäureureide nicht vielleicht auf anderem Wege erhalten werden können.

### Beschreibung der Versuche.

Ureido-sulfoessigsäures Natrium (III) aus Sulfoessigsäurediäthylester.

Der Sulfoessigester wurde durch Umsetzen des getrockneten Silbersalzes mit Jodäthyl gewonnen<sup>12)</sup> und durch Vakuumdestillation gereinigt. Sdp.<sub>1</sub> 115—117°.

Zu einer Lösung von 5.6 g Natrium in 100 ccm absol. Alkohol wurden 25 g Ester und 9 g Harnstoff gegeben und 1—2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich ein Brei, der scharf abgesaugt und mit absol. Alkohol gut gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und sofort mit Eisessig neutralisiert, wobei bereits eine beträchtliche Menge des Natriumsalzes ausfiel. Es wurde heiß gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Das Natriumsalz der Ureido-sulfoessigsäure fiel beim Abkühlen in schönen rhombischen Krystallen aus. Beim Einengen der Mutterlaugen gewann man eine weitere Fraktion an reinem Natriumsalz. Ausb. 18 g (72% d. Th.).

Das Salz war identisch mit der nach Andreasch<sup>13)</sup> aus Bromacetylharnstoff und Natriumsulfit hergestellten Verbindung.

Die Alkalisalze der Ureido-sulfoessigsäure lösen sich in kaltem Alkali merklich leichter als in Wasser und fallen beim Ansäuern wieder aus. In der Wärme werden sie rasch verseift; es genügt kurzes Aufkochen mit etwa der berechneten Menge  $n/_{10}$ -Alkali.

0.2033 g Sbst. verbr. 9.92 ccm  $n/_{10}$ -NaOH. Für  $C_3H_5O_5N_2SNa$  (204.1) ber. 9.95 ccm  $n/_{10}$ -NaOH.

Bei der Kondensation des Sulfoessigesters mit Harnstoff ohne Kondensationsmittel (Erhitzen von Ester und Harnstoff im Ölbad auf 100—105°) konnten keine definierten Produkte isoliert werden. Es entstand ein zäher Sirup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Ureido-sulfoessigsäure mit Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid wurden nur geringe Anteile weitgehend zersetzt, während bis zu 70 % der angesetzten Menge unverändert zurückgewonnen wurden. Der Rest bestand aus in Wasser sehr leicht löslichen Verbindungen; Sulfoessigsäure und Ammoniak konnten als Bestandteile nachgewiesen werden.

### Sulfoessigsäure-dichlorid (IV).

10 g Sulfoessigsäure (durch Erhitzen im Vak. auf 160° weitgehend getrocknet) wurden mit einem Überschuß an Thionylchlorid 5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüss. Thionylchlorids wurde der Rückstand im Vak. destilliert, die Fraktion von 80—90°/1 mm

<sup>9)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 175

<sup>10)</sup> Bull. Soc. chim. France [2] **34**, 207 [1880].

<sup>11)</sup> Monatsh. Chem. **72**, 80 [1938].

<sup>12)</sup> Manzelius, B. **21**, 1550 [1888].

<sup>13)</sup> B. **13**, 1423 [1880].

aufgefangen. Ausb. 4.1 g (36% d. Th.). Rein siedet die Substanz bei 86—87°/1 mm.

0.1710 g Sbst.: 0.2246 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2521 g Sbst.: 28.5 ccm *n*<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>S (177.0). Ber. S 18.11, Cl 40.07. Gef. S 18.04, Cl 40.08.

Sulfoessigsäure-dichlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. In Wasser löst es sich leicht unter völliger Zersetzung. Bei der Zersetzung durch die feuchte Luft entsteht als Zwischenprodukt ein Halbdichlorid der Sulfoessigsäure.

In besserer Ausbeute erhielten wir das Dichlorid aus Sulfoessigsäure und Phosphorpentachlorid. Das Produkt ließ sich jedoch selbst nach mehrmaligem Fraktionieren im Vak. nicht von begleitenden Phosphorverbindungen trennen. Für die weiteren Umsetzungen verwendeten wir dieses etwas verunreinigte Produkt.

#### Sulfoessigsäure-dianilid.

Zu 15 g Anilin in etwa 50 ccm Benzol wurden 7 g Säurechlorid in kleinen Portionen unter Kühlung zugefügt. Es bildete sich ein dicker Krystallbrei von Dianilid und Anilin-chlorhydrat. Nach einigem Stehenlassen wurde abgesaugt, der Rückstand in Alkohol gelöst und in der Hitze mit soviel Wasser versetzt, daß die entstehende Trübung gerade noch verschwand. Beim Abkühlen krystallisierte das Dianilid in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 151°. Ausb. 68% d. Theorie. Das Dianilid ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol spielend löslich. Auch in Alkalilauge löst es sich leicht und fällt beim Ansäuern wieder aus. Es ist recht beständig gegen Kochen mit verd. Alkalien oder Säuren. Erst bei langem Erhitzen mit 4—5-n. Alkalilauge wird es verändert.

0.1428 g Sbst.: 9.69 ccm *n*<sub>10</sub>-HCl (Kjeldahl). — 0.2674 g Sbst.: 0.2109 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S (290.2). Ber. N 9.65, S 11.05. Gef. N 9.51, S 10.83.

#### Sulfoessigsäure-dichlorid und Harnstoff.

Zum Säurechlorid wurde etwas mehr als die berechnete Menge Harnstoff in kleinen Portionen zugesetzt und gut verrieben. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung reagierte Harnstoff unter Bildung eines zuletzt salbenartigen Produkts. Dessen Chlorgehalt hält sich beim Aufbewahren im evakuierten Exsiccator über Kaliumhydroxyd während vieler Wochen in Grenzen, die etwa dem Chlorgehalt der Verbindung NH<sub>2</sub>.CO.NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>Cl entsprechen. Das Reaktionsprodukt ist in Wasser leicht löslich und gibt nach dem Neutralisieren und Einengen die charakteristischen Krystalle des ureido-sulfoessigsäuren Natriums.

#### Ureido-sulfoessigsäure-äthylester (VII).

Säurechlorid und Harnstoff wurden in der eben beschriebenen Weise verrieben. Nach kurzem Stehenlassen wurde wenig absol. Alkohol zugefügt. Das Kondensationsprodukt löste sich zunächst und nach kurzer Zeit begann die Abscheidung des Esters in schönen, langen Nadeln. Sie wurden mit wenig absol. Alkohol und dann mit absol. Äther gewaschen. Ausb. 35—45% d. Theorie. Nach dem Unkrystallisieren aus Alkohol (wobei ein erheblicher Teil zersetzt wurde) oder besser wasserfreiem Aceton schmolz der Ester bei 168°.

1 g Ester wurde mit wenig Wasser gekocht und die ersten 4 ccm des Destillats aufgefangen. Dieses Destillat gab deutlich die Jodoformprobe; beim Schütteln mit Benzoylchlorid trat deutlich der Geruch des Benzoesäure-äthylesters auf.

0.1935 g Sbst.: 0.2141 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1502 g Sbst.: 14.44 ccm *n*<sub>10</sub>-HCl (Kjeldahl).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (210.2). Ber. S 15.26, N 13.32. Gef. S 15.20, N 13.47.

## Anilid-Ureid der Sulfoessigsäure VI.

Sulfoessigsäure-dichlorid und Harnstoff wurden wie beschrieben kondensiert, das Reaktionsprodukt mit einem Überschuß von Anilin zu einem homogenen Brei verrieben. Durch Zusatz von wenig Wasser wurde das entstandene Anilin-chlorhydrat in Lösung gebracht. Der Rückstand wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 204—205°.

0.1053 g Sbst.: 12.33 ccm  $n_{10}$ -HCl (Kjeldahl). — 0.0997 g Sbst.: 0.0909 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (257.2). Ber. N 16.35, S 12.74. Gef. N 16.40, S 12.52.

## Dianilid aus dem Anilid-Ureid.

Eine kleine Menge Anilid-Ureid wurde im Reagensglas mit wenigen Tropfen Anilin durchfeuchtet und 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war bis auf Spuren in kaltem Alkohol löslich. Auf Zusatz von Wasser fielen Nadeln, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als Dianilid der Sulfoessigsäure identifiziert wurden.

## Partielle Hydrolyse des Dichlorids: Acetylchlorid-sulfonsäure (VIII).

Zur Darstellung kann man das Dichlorid in einer flachen Schale an feuchter Luft stehen lassen und den gebildeten Krystallbrei absaugen. Die Reaktion geht aber leicht weiter bis zur Bildung von Sulfoessigsäure. Saugt man einen langsamen Strom feuchter Luft durch eine Lösung des Sulfoessigsäure-dichlorids in Benzol-Benzin, so scheidet sich das Halbchlorid in schönen Krystallen ab. Ausb. 50—55% d. Theorie. Die Acetylchlorid-sulfonsäure läßt sich aus Benzol oder aus einem Benzol-Benzin-Gemisch gut umkrystallisieren und schmilzt dann bei 76—78°. Sie löst sich in Wasser unter Zersetzung.

0.1262 g Sbst., in wenig Wasser gelöst, verbr. 23.55 ccm  $n_{10}$ -NaOH und 7.88 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.1026 g Sbst.: 0.1490 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ClS (158.5). Ber. 23.88 ccm NaOH, Cl 22.36, S 20.22.  
Gef. 23.55 „ „ „ „ 22.14, „ 19.95.

## Halbchlorid und Harnstoff.

2.0 g Halbchlorid wurden mit 1.5 g Harnstoff in der Kälte verrieben. Nach einigem Stehenlassen wurde Alkohol zugefügt und abgesaugt. Rückstand 0.9 g Harnstoffsalz der Ureido-sulfoessigsäure. Das Harnstoffsalz ist in Wasser leicht löslich mit saurer Reaktion; beim Neutralisieren und Einengen erscheinen die charakteristischen Krystalle des ureido-sulfoessigsäuren Natriums.

0.3941 g Sbst. verbr. 16.36 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Phenolphthalein).<sup>3</sup> — Für C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>ON<sub>2</sub> (242.2) ber. 16.27 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

## Halbchlorid und Anilin.

2.2 g Halbchlorid wurden unter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin verrieben, zuletzt unter Zusatz von etwas Benzol, und schließlich der Niederschlag abgesaugt. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausb. 2.1 g Anilinsalz der Anilido-sulfoessigsäure. Schmp. 234°. Mischschmelzpunkt mit aus Sulfoessigsäure und Anilin oder aus Bromacetylanilin und Natriumsulfit und Umsetzen mit Anilin-chlorhydrat hergestelltem Anilinsalz ebenfalls 234°. Die 3 Anilinsalze waren auch in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit und chemisches Verhalten miteinander identisch.