

## Beiträge zur Kenntniss der Sulphydantoïne.

Von **Rudolf Andreasch**,

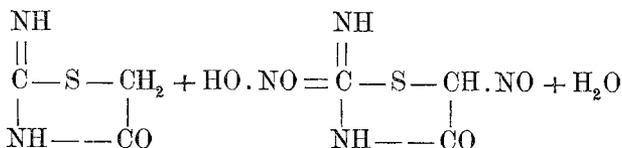
*Privatdocent an der k. k. techn. Hochschule in Graz.*

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. R. Maly.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1885.)

### 1. Constitution des Nitrososulphydantoïns und der Nitrosothioglycolsäure.

Die Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern haben uns mit Verbindungen bekannt gemacht, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach Nitrosokörpern entsprechen, in welchen aber die „Oximidgruppe“ = N—OH angenommen werden muss. Diese als Isonitrosokörper bezeichneten Substanzen entstehen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde, Ketone und ketonähnliche Körper; andererseits gehört die Abspaltung von Hydroxylamin unter dem Einflusse von Säuren zu einem ihrer vorwiegendsten Merkmale. In der Folge wurden mehrere Verbindungen, in welchen man bisher die Nitrosogruppe annahm, als den Isonitrosokörpern zugehörig erkannt; dies gilt z. B. für die Nitrosomalonsäure und ihr Harnstoffderivat, die Violursäure. Insbesondere der letztere von M. Ceresole<sup>1</sup> erbrachte Nachweis machte es sehr wahrscheinlich, dass auch die von Maly vor einigen Jahren<sup>2</sup> durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulphydantoïn:

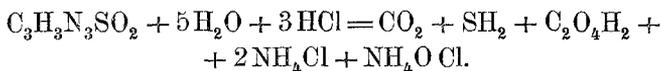


<sup>1</sup> Berichte d. d. chem. Gesellsch. 16, 1133.

<sup>2</sup> Sitzungsber. Band LXXIX. II. Abth., März 1879; auch Berichte d. d. chem. Gesellsch. 12, 967.

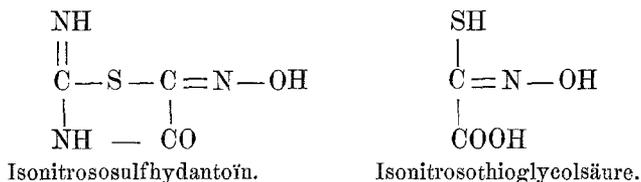
erhaltene Verbindung, das Nitrososulphydantoïn, welches durch seine gefärbten Metallverbindungen an die Violursäure erinnert, kein wahrer Nitroso-, sondern vielmehr ein Isonitrosokörper sei. Da eine Synthese im Sinne der Hydroxylaminreaction hier nicht ausführbar war, habe ich zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der genannten Verbindung den umgekehrten Weg, d. i. die Abspaltung von Hydroxylamin unter dem Einflusse starker Salzsäure versucht.

Nitrososulphydantoïn löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf, wird jedoch durch Wasserzusatz wieder unverändert gefällt. Leicht dagegen wird es schon von verdünnterer Salzsäure im Rohr bei 115—120° angegriffen und zerlegt. Als einige Gramme der Verbindung in dieser Weise behandelt wurden, öffnete sich das Rohr unter starkem Druck, indem reichlich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff entwichen. Der farblose Röhreninhalt schied nach dem Einengen am Wasserbade zunächst nicht unbeträchtliche Mengen von Oxalsäure ab; in einem Theile der davon abgegossenen Mutterlauge wurde auf Hydroxylamin gesucht und alle bekannten Reactionen auf das Deutlichste erhalten, so dass die Gegenwart desselben sicher dargethan erscheint. Ein anderer Theil der Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Platinchlorid sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag von reinem Platinsalmiak (gefunden 43·65, berechnet 43·84<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Pt). Da andere Spaltungsproducte als die angeführten nicht aufgefunden werden konnten, so lässt sich die Zersetzung des Nitrososulphydantoïns unter dem Einflusse von Salzsäure durch folgende Gleichung wiedergeben:

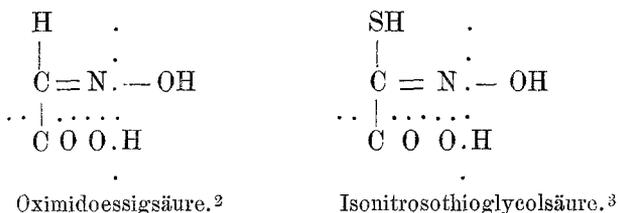


Durch den Nachweis des Hydroxylamins unter den Zersetzungsproducten ist der Beweis erbracht, dass das „Nitrososulphydantoïn“ und demnach auch die daraus durch Spaltung mit Basen hervorgehende „Nitrosothioglycolsäure“<sup>1</sup> den Isonitrosokörpern zuzurechnen sind; folgende Formeln drücken die Constitution dieser Verbindungen aus:

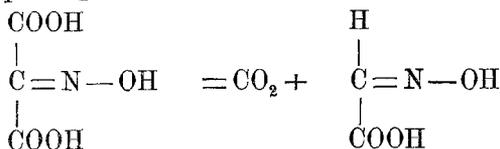
<sup>1</sup> R. Maly und R. Andreasch, Monatshefte f. Chemie 1. 163.



Ich möchte bei dieser Gelegenheit auch darauf hinweisen, dass der so auffallende Zerfall der Isonitrosothioglycolsäure im Rhodanwasserstoff, Wasser und Kohlensäure in dem Verhalten einer anderen Isonitrosoverbindung ein Analogon findet. Pröpper hat nämlich gefunden, dass der aus Acetessigester und rauchender Salpetersäure erhaltene Oximidoessigester<sup>1</sup> (Isonitrosoessigester) bei der Behandlung mit Kalilauge in Kohlensäure, Alkohol und Blausäure zerfällt, ein Vorgang, der der oben erwähnten Umsetzung vollständig an die Seite zu stellen ist:



Auch der von Baeyer und neuerdings von V. Meyer und A. Müller<sup>4</sup> beobachtete Zerfall der Isonitrosomalonsäure beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung in Blausäure, Kohlensäure und Wasser ist auf den letzteren Vorgang zu beziehen, indem man annehmen kann, dass die Isonitrosomalonsäure zunächst in Kohlensäure und Isonitrosoessigsäure zerfällt, welche dann weiter die obige Spaltung erleidet:



<sup>1</sup> Annal. Chem. Pharm. 222, 58.

<sup>2</sup> Der Einfachheit wegen ist hier die freie Säure statt des Esters gesetzt worden.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chem. 1, 163.

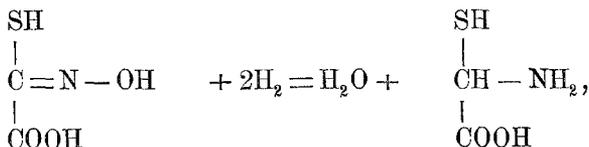
<sup>4</sup> Berichte d. d. chem. Gesellsch. 16, 608.

Diese Ansicht erhält dadurch eine wesentliche Stütze, dass die Amidomalonsäure sowie die Malonsäure selbst beim Erhitzen in Kohlensäure und Amidoessigsäure respective Essigsäure zerfallen.

Mit der Auffassung der Eingangs erwähnten Körper als Oximidverbindungen steht auch im besten Einklange, dass weder das Isonitrososulphdantoïn, noch die Isonitrosothioglycolsäure die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure zeigen.

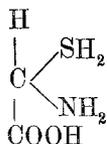
## 2. Reduction des Isonitrososulphdantoïns.

Es war von vorneherein nicht unwahrscheinlich, dass sich die Nitrosothioglycolsäure durch Reduction in Amidothioglycolsäure überführen liesse; auch als sich später zeigte, dass die Nitrosothioglycolsäure ein Isonitrosokörper ist, konnte ein Verlauf des Reductionsprocesses im gewünschten Sinne erwartet werden:

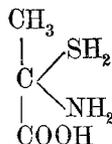


da ja auch die Isonitrosomalonsäure durch Reduction in Amidomalonsäure übergeht.

Eine solche Amidothioglycolsäure hätte aber insoferne ein erhöhtes Interesse, als sie das nächst niedrigere Homologe des Cysteïns wäre, welches durch die Untersuchungen von Baumann<sup>1</sup> als Amidothiomilchsäure erkannt worden ist:



Amidothioglycolsäure.



Amidothiomilchsäure (Cysteïn).

Da die Isonitrosothioglycolsäure umständlich darzustellen und nur in verhältnissmässig geringer Menge zu erhalten ist, so wurde vorläufig versucht, statt der freien Isonitrosothioglycolsäure

<sup>1</sup> Zeitschr. für physiol. Chemie. 8. 299.

das Isonitrososulphydantoïn zu Amidosulphydantoïn zu reduciren, aus welchem dann durch Spaltung mit Basen oder Säuren die Amidothioglycolsäure erhalten werden könnte. Jedoch verlief der Process nicht in der erwarteten Weise.

Übergiesst man Isonitrososulphydantoïn mit mässig verdünnter Salzsäure und trägt Zinnfolie ein, so löst sich diese ohne merkbare Wasserstoffentwicklung auf; auch Schwefelwasserstoff entsteht dabei nur in Spuren. Im Ganzen wurden etwa 100 Grm. Isonitrososulphydantoïn in Partien von je 5 oder 10 Grm. verarbeitet und unter abwechselndem Zugeben von Zinn und Salzsäure und fleissigem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis alles Isonitrososulphydantoïn verschwunden war und Wasserstoffentwicklung auftrat, was gewöhnlich nach 24—36 Stunden der Fall war. Der Inhalt der einzelnen Kölbchen wurde nach dem Verdünnen filtrirt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Filtrate vorsichtig bei niederer Temperatur auf dem Wasserbade eingeeengt. Auch so konnte nicht vermieden werden, dass die anfangs ganz farblosen Flüssigkeiten allmählich, wahrscheinlich durch Oxydation, eine goldgelbe bis orangerothe Färbung annahmen; solche Lösungen zeigten dann auf Zusatz von Alkali oder Barytwasser eine intensiv purpurrothe Färbung. Aus den gemengten, unter der Luftpumpe über Kalk und Schwefelsäure weiter concentrirten Flüssigkeiten schieden sich nach einiger Zeit hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser kurze Prismen darstellten. Sie waren stickstoff- und schwefelhaltig, aber chlorfrei und schwärzten ammoniakalische Silberlösung erst beim Erwärmen. Da die Analyse zu keiner einfachen Formel führte, habe ich von der weiteren Untersuchung dieser Substanz Abstand genommen, zumal auch ihre Menge nur gering war und mittlerweile erkannt wurde, dass der Reductionsprocess der Hauptsache nach einen anderen Verlauf genommen hatte. Als einmal eine Partie Isonitrososulphydantoïn längere Zeit mit dem Reductions-gemisch stehen geblieben war, zeigten sich dem unangegriffenen Zinn kleine, lebhaft glänzende Krystalle beigemischt, die nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser kurze, farblose, öfters zu Drusen oder Warzen vereinigte Prismen bildeten. Sie enthielten Zinn, Chlor, Schwefel und Stickstoff und ihre Analyse

zeigte, dass eine Verbindung von Zinnchlorür mit Thioharnstoff vorlag.

- I. 0.401 Grm. der im Vacuum getrockneten Verbindung lieferten beim Verbrennen mit Bleichromat im Bajonnetrohr 0.063 Grm. Kohlensäure und 0.061 Grm. Wasser.
- II. 0.442 Grm. wurden in, mit Salpetersäure angesäuertem Wasser aufgelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, durch Erwärmen des Filtrates der überschüssige Schwefelwasserstoff verjagt, mit Soda neutralisirt, eingedampft und der Rückstand unter Salpeterzusatz geschmolzen; in der gelösten Schmelze wurde das Chlor durch Silbernitrat gefällt. Man erhielt: 0.2492 Grm. Zinnoxid, 0.45775 Grm. Chlorsilber und 0.019 Grm. Silber.
- III. 0.455 Grm. Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0.401 Grm. Baryumsulfat = 0.0551 Grm. Schwefel.
- IV. 0.38525 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 36.25 CC. Stickstoff bei 734 Mm. Barometerdruck und 17° C. Temperatur.
- V. 0.320 Grm. Substanz gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff und Glühen des Niederschlags 0.180 Grm. Zinnoxid.

Die erhaltenen Werthe führen zur Formel  $\text{CSN}_2\text{H}_4 \cdot \text{SnCl}_2$ , wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

|                       | Berechnet |       | Gefunden |       |       |       |       |
|-----------------------|-----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
|                       |           |       | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C . . . .             | 12        | 4.53  | 4.29     | —     | —     | —     | —     |
| H <sub>4</sub> . . .  | 4         | 1.51  | 1.69     | —     | —     | —     | —     |
| N <sub>2</sub> . . .  | 28        | 10.57 | —        | —     | —     | 10.54 | —     |
| S . . . .             | 32        | 12.08 | —        | —     | 12.11 | —     | —     |
| Sn . . .              | 118       | 44.53 | —        | 44.32 | —     | —     | 44.26 |
| Cl <sub>2</sub> . . . | 71        | 26.79 | —        | 27.03 | —     | —     | —     |

In der Literatur findet sich unter den zahlreichen Metallverbindungen des Thioharnstoffes auch eine mit Zinnchlorür von der Formel  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{SnCl}_2$  <sup>1</sup> beschrieben. Ich stellte mir desshalb

<sup>1</sup> Berichte d. d. chem. Gesellsch. 9, 173.

zum Vergleiche eine Verbindung von Thioharnstoff mit Zinnchlorür dar, welche gleiche Moleküle der Componenten enthielt, und fand sie in allen Stücken mit dem oben beschriebenen Körper übereinstimmend.

Damit war in dem Thioharnstoffe eines der Reductionsproducte des Isonitrososulphydantoïns aufgefunden und es wurde nun in der von dem Zinndoppelsalze abgegossenen, noch überschüssiger Zinnchlorür enthaltenden Flüssigkeit nach weiteren Umsetzungsproducten gesucht. Nachdem durch Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und das Filtrat im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure eingeengt worden war, schieden sich daraus nach einiger Zeit Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser farblose, flache Nadeln oder Prismen darstellten. Sie enthielten Stickstoff und Salzsäure, waren aber schwefelfrei, reagirten stark sauer und ihre Lösung gab, mit Lauge und einem Tropfen Kupfersulfatsolution versetzt, eine blaue Flüssigkeit. Die Menge der Substanz reichte nur zu einer Salzsäurebestimmung hin.

0·318 Grm. der im Vacuum getrockneten Verbindung gaben nach dem Fällen mit Silbernitrat 0·392 Grm. Chlorsilber und 0·0107 Grm. Silber, entsprechend 0·1033 Grm. Salzsäure oder 32·48% ClH.

Der Salzsäuregehalt von 32·48%, sowie die Eigenschaften der Verbindung legten die Vermuthung nahe, dass der erhaltene Körper salzsaures Glycocoll sei, welches einen Gehalt von 32·74% Salzsäure verlangen würde. Ich suchte desshalb in der Hauptmenge der Reductionsflüssigkeit direct auf Glycocoll. Die Flüssigkeit, welche von den oben erwähnten gelben Krystallen getrennt worden war, hatte bei weiterer Concentration grosse, spiessförmige Krystalle von Salmiak abgesetzt (gefunden 68·25%, berechnet 68·23% HCl). Ein Theil der Mutterlauge wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Bleihydroxyd gekocht, vom basischen Bleichlorid, dem reichlich Bleisulfid von der Entschwefelung des vorhandenen Thioharnstoffs herrührend, beigemenget war, abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und mit starkem Alkohol gefällt. Nach einigem Stehen in der Kälte hatten sich Boden und Wände des Gefässes mit einer dicken, aus kurzen Nadeln bestehenden Krystallkruste überzogen, während die

davon abgessene alkoholische Flüssigkeit reichlich Dicyandi-  
amid, als Entschweflungsproduct des Thioharnstoffs, enthielt. Den  
abgeschiedenen Krystallbrei löste ich nach dem Abpressen in  
Wasser, kochte längere Zeit mit Kupfercarbonat und versetzte  
das eingeeigte, tief blaue Filtrat mit Alkohol, wodurch zarte,  
hellblaue Nadeln in reichlicher Menge ausfielen. Nochmals in  
Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, wurden sie mit nach-  
stehendem Resultate analysirt.

- I. 0.2935 Grm. der im Vacuum getrockneten Verbindung  
gaben bei 100° 0.0225 Grm. Wasser ab und hinterliessen  
nach dem Glühen 0.101 Grm. Kupferoxyd.
- II. 0.232 Grm Substanz neutralisirt, mit Natronkalk ver-  
brannt, 6.9 CC. einer Säure, wovon 1 CC. = 4.0278 Mgrm.  
Stickstoff, entsprechend 0.0278 Grm. Stickstoff.
- III. 0.349 Grm. Substanz gaben bei 100° 0.027 Grm. Wasser ab,  
und lieferten, im Schiffchen verbrannt, 0.266 Grm. Kohlen-  
säure 0.1115 Grm. Wasser und 0.120 Grm. Kupferoxyd.

Die gefundenen Werthe zeigen, dass Glycocollkupfer  
vorlag, womit auch die Eigenschaften der Verbindung stimmen.

|                          | Berechnet für<br>$(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$ | Gefunden |       |       |
|--------------------------|--|----------|-------|-------|
|                          |  | I.       | II.   | III.  |
| C . . . . .              | 20.96                                      | —        | —     | 20.79 |
| H . . . . .              | 3.49                                       | —        | —     | 3.55  |
| N <sub>2</sub> . . . . . | 12.23                                      | —        | 11.98 | —     |
| O <sub>4</sub> . . . . . | 27.95                                      | —        | —     | —     |
| Cu . . . . .             | 27.51                                      | 27.48    | —     | 27.46 |
| H <sub>2</sub> O . . . . | 7.86                                       | 7.67     | —     | 7.74  |

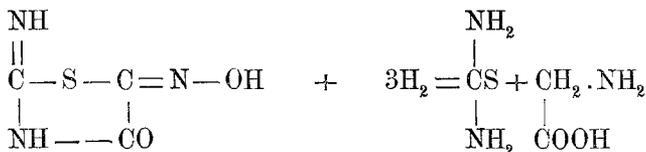
Um noch das zweite Spaltungs-, respective Reductionsproduct, den Thioharnstoff in Substanz darzustellen, wurde ein anderer Theil der Reductionsflüssigkeit zur Bindung der Salzsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt, die sich intensiv roth färbende Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Alkohollösung nach dem Einengen der Krystallisation überlassen. Nach einigem Stehen setzen sich daraus reichlich Krystalle ab, welche schon durch ihr Aussehen als Thioharnstoff erkannt werden konnten. Sie bildeten etwas bräunlich gefärbte, dicke Prismen, wurden durch ammoniakalische

Silberlösung sofort entschwefelt und gaben, mit aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd geschüttelt, ein Filtrat, in welchem sich leicht Cyanamid nachweisen liess. Zum Überflusse bestimmte ich noch den Schwefelgehalt in der umkrystallisirten Verbindung.

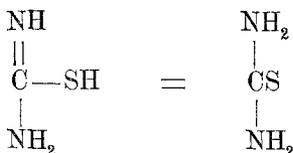
0·247 Grm. gaben, mit Soda und Kaliumchlorat verbrannt, 0·755 Grm. Baryumsulfat, entsprechend 0·1038 Grm. Schwefel.

|                           |                              |
|---------------------------|------------------------------|
| Berechnet für             | Gefunden                     |
| $\text{CSN}_2\text{H}_4$  | $\text{S} \dots 42\cdot03\%$ |
| $\underline{42\cdot11\%}$ |                              |

Die erhaltenen Mengen von Thioharnstoff und Glycocoll waren so beträchtlich, dass sie wohl als Hauptproducte der Reduction des Isonitrososulphydantoïn angesehen werden müssen. Wahrscheinlich verläuft der Process in zwei Phasen, indem im ersten Stadium der Einwirkung unter Reduction der Oximidgruppe Amidosulphydantoïn entsteht, das dann weiter unter Aufnahme von Wasser und Wasserstoff in Thioharnstoff und Glycocoll übergeführt wird.



Auffallend ist die Rückbildung von Thioharnstoff aus dem Isonitrososulphydantoïn, die mit der neueren Ansicht über die Constitution der Sulphydantoïne im Widerspruche steht. Vielleicht wird hier intermediär Isothioharnstoff oder Imidocarbaminthiosäure gebildet, welche als solche nicht beständig, sich in den isomeren Thioharnstoff umlagert:



Neben den erwähnten Producten entsteht in untergeordneter Menge noch ein Körper, der das Gelbwerden der Reductionsflüssigkeit beim Stehen oder Eindampfen an der Luft verursacht.

Um mindestens die Natur dieser gefärbten Verbindung zu ermitteln, wurde die noch übrig gebliebene Reductionsflüssigkeit, die mittlerweile eine dunkelgelbrothe Farbe angenommen hatte, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, der sich dabei intensiv goldgelb färbte. Die Ätherauszüge hinterliessen beim Verdampfen einen rothbraunen, undeutlich krystallinischen Rückstand, der zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Beim Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen schied sich die neue Verbindung theils in Flocken, theils als krystallinische, auf der Oberfläche schwimmende Kruste ab. Getrocknet stellt sie ein zinnoberrothes Pulver dar, das sich in Wasser und Weingeist mit prächtig goldgelber Farbe und saurer Reaction auflöst. Auf Zusatz von Alkali, Ammoniak oder Barytwasser nehmen die Lösungen eine purpurrothe Färbung an, die durch Säurezusatz wieder in Gelb umschlägt. Mit den meisten Metallsalzen entstehen in den neutralisirten Lösungen purpurrothe oder violette Niederschläge. Die qualitative Prüfung ergab einen Gehalt an Schwefel und Stickstoff; leider scheint der Körper nicht genügend rein gewesen zu sein, da bei der Analyse Zahlen gefunden wurden, aus denen sich keine einfachere Formel berechnen lässt.<sup>1</sup> Die geringe Menge der erhaltenen Substanz liess weitere Reinigungsversuche erfolglos erscheinen, wesshalb ich mich begnügen muss, die Existenz dieser interessanten Verbindung anzudeuten.

Reduction mittelst Jodwasserstoff. Auch durch concentrirte Jodwasserstoffsäure wird das Isonitrososulphidantoin in der Wärme angegriffen und reducirt. Zur Isolirung der entstandenen Producte wurde das abgeschiedene Jod durch Schwefelwasserstoff gebunden, vom Schwefel abfiltrirt, die Flüssigkeit eingeengt und mit Ammoniak versetzt. Nach weiterer Concentration und Zusatz von Alkohol schied sich ein Krystallbrei ab, der sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist als reines Glycocoll zu erkennen gab. Die daraus dargestellte Kupferverbindung lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

---

<sup>1</sup> Die Analyse ergab folgende Werthe: 33·15% C, 3·18% H, 24·88% S, 19·10% N und 19·69% O.

0·366 Grm. der Verbindung verloren bei 100° 0·028 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen 0·126 Grm. Kupferoxyd.

| Berechnet für<br>(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu+H <sub>2</sub> O | Gefunden  |
|--|---|
| Cu . . . . . 27·51 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>   | Cu . . . . . 27·32 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>              |
| H <sub>2</sub> O . . . . . 7·86 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>  | H <sub>2</sub> O . . . . . 7·65 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> |

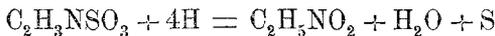
Es wird demnach das Isonitrososulphydantoin durch Jodwasserstoffsäure gleichfalls zu Glycocoll reducirt, indem wahrscheinlich als zweites Spaltungsproduct Thioharnstoff entsteht. Auch hier wurde übrigens das Auftreten des oben erwähnten, sich an der Luft allmählich gelbfärbenden Körpers beobachtet.

Schliesslich machte ich noch einen Versuch mit der freien Isonitrosothioglycolsäure. Einige Gramme der Verbindung wurden mit Jodwasserstoffsäure übergossen und am Wasserbade erwärmt, wobei sich reichlich Jod abschied. Die weitere Verarbeitung war dieselbe wie im vorigen Falle. Als einziges Reducionsproduct erhielt ich wieder Glycocoll, das durch Überführung in seine Kupferverbindung identificirt wurde.

0·2595 Grm. verloren bei 100° 0·020 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen 0·089 Grm. Kupferoxyd.

| Berechnet für<br>(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu+H <sub>2</sub> O | Gefunden  |
|--|---|
| Cu . . . . . 27·51 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>   | Cu . . . . . 27·36 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>              |
| H <sub>2</sub> O . . . . . 7·86 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>  | H <sub>2</sub> O . . . . . 7·71 <sup>o</sup> / <sub>o</sub> |

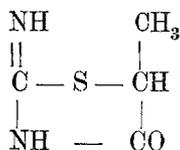
Die Reduction der Isonitrosothioglycolsäure erfolgt dem gemäss nach der Gleichung:



### 3. Imidocarbamin -β- thiomilchsäure.

Dieselben Reactionen, welche in der C<sub>2</sub>-reihe zu einer Amidothioglycolsäure führen könnten, würden in der Propionsäurereihe eine Amidothiomilchsäure, also ein Isomeres des Cysteïns liefern; eine Synthese des Cysteïns, respective Cystins selbst könnte auf dem angestrebten Wege niemals erreicht werden, da

das hiezu nothwendige, von B. Freytag<sup>1</sup> dargestellte Sulfhydantoïn



keine Isonitrosoverbindung mit der  $\alpha$ -Stellung der Oximidgruppe zu liefern im Stande ist. Da aber auch Stellungsisomere des Cysteïns nicht ohne Interesse wären, so wurde der Versuch mit dem von der Äthylmilchsäure sich ableitenden, bisher noch nicht dargestellten Sulfhydantoïn gemacht.

Um diese Verbindung zu erhalten, erwärmte ich  $\beta$ -Jodpropionsäure mit wenig Wasser auf dem Wasserbade und trug die berechnete Menge von feingepulvertem Thioharnstoff ein. Da das zu einem dünnen Syrup eingeengte Reactionsproduct keine Krystalle absetzte, so fügte ich wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Sulfhydantoïns Lauge bis zur eben erkennbaren alkalische Reaction zu. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte hatten sich reichlich Krystalle abgeschieden, die abgepresst und aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich waren, umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so lange, farblose Nadeln oder Prismen, die häufig rosettenförmige Anordnung zeigten. Beim langsamen Erkalten einer heiss gesättigten Lösung erhält man auch leicht 2—3 Cm. lange, zugespitzte Säulen. Die Verbindung löste sich in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer auf und krystallisirte aus letzterem Lösungsmittel in rundlichen Krystallkörnern oder kurzen, dicken Säulchen; Äther nimmt nichts davon auf. Beim Stehen über Schwefelsäure werden die anfangs durchsichtigen Krystalle trübe und porzellanartig, indem sie Krystallwasser verlieren. Am Platinblech erhitzt, schmelzen die entwässerten Krystalle unter Aufschäumen und verbreiten den Geruch nach Thiomilchsäure, unter Hinterlassung von glänzender, blasiger Kohle. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 175—176°.

<sup>1</sup> Journ. für prakt. Chemie. 20, 380.

Die Analyse der bei 100° oder im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen:

- I. 0·2545 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit Bleikaliumchromat 0·3055 Grm. Kohlensäure und 0·134 Grm. Wasser.
- II. 0·260 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 47·5 CC. Stickstoff bei 19° C. und 728·1 Mm. Barometerstand, entsprechend 53·437 Mgrm. Stickstoff.
- III. 0·190 Grm. Substanz gaben mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen 0·302 Grm. Baryumsulfat.
- IV. 0·273 Grm. Substanz lieferten, wie oben verbrannt, 0·32325 Grm. Kohlensäure und 0·1375 Grm. Wasser.
- V. 0·2465 Grm. Substanz gaben 42 CC. Stickstoff bei 19° C. und 724·5 Mm. Barometerdruck, entsprechend 47·016 Mgrm. Stickstoff.

Diese Werthe führen nicht zur Formel des erwarteten Sulphydantoïns, sondern zu der der entsprechenden Sulphydantoïn säure,  $C_4H_8N_2SO_2$ , welche verlangt:

|               | Berechnet |       | Gefunden |       |       |       |       |
|---------------|-----------|-------|----------|-------|-------|-------|-------|
|               |           |       | I        | II    | III   | IV    | V     |
| $C_4$ . . . . | 48        | 32·42 | 32·74    | —     | —     | 32·29 | —     |
| $H_8$ . . . . | 8         | 5·42  | 5·85     | —     | —     | 5·60  | —     |
| $N_2$ . . . . | 28        | 18·92 | —        | 19·02 | —     | —     | 19·07 |
| S . . . .     | 32        | 21·62 | —        | —     | 21·85 | —     | —     |
| $O_2$ . . . . | 32        | 21·62 | —        | —     | —     | —     | —     |
| Mol.=148      | 100·00    |       |          |       |       |       |       |

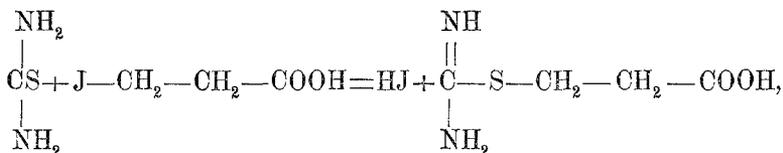
Krystallwasserbestimmungen wurden mit der lufttrockenen Verbindung ausgeführt; Folgende sind die gefundenen Werthe:

- I. 0·2805 Grm. Substanz verloren im Trockenschranke bei 100° 0·056 Grm. Wasser.
- II. 0·337 Grm. Substanz verloren an Gewicht 0·066 Grm.
- III. 0·307 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0605 Grm.

Der krystallwasserhaltigen Substanz kommt somit die Formel:  $C_4H_8N_2SO_2 + 2H_2O$  zu, wie sich durch nachstehenden Vergleich ergibt:

| Berechnet für<br>2 Moleküle H <sub>2</sub> O | Gefunden |       |        |
|--|----------|-------|--------|
| 19·56%                                       | I        | II    | III    |
| H <sub>2</sub> O . . .                       | 19·96    | 19·58 | 19·71% |

Die Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäure auf Thioharnstoff verläuft demgemäss nach folgendem Schema:



und man wird die gebildete Sulphydantoinsäure nach der von Bernthsen <sup>1</sup> aufgestellten Nomenclatur der Carbonylverbindungen als Imidocarbamin- $\beta$ -thiomilchsäure zu bezeichnen haben.

Es ist hervorzuheben, dass es nicht gelang, auf diesem Wege die geschlossene Kette, d. h. das der Äthylenmilchsäure entsprechende Sulphydantoïn darzustellen; während die Chloressigsäure und selbst der Äther derselben bei der Einwirkung auf Thioharnstoffe regelmässig Sulphydantoïne liefern und auch nach Versuchen von B. Freytag<sup>2</sup> aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester und Thioharnstoff ein Sulphydantoïn und keine Sulphydantoinsäure entsteht, scheint hier die aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette ein Hinderniss für die Anhydridbildung abzugeben.

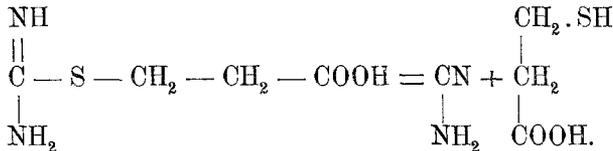
Versuche, aus der Imidocarbaminthiomilchsäure ein Isonitrosoprodukt zu erhalten, lieferten trotz mannigfaltig abgeänderter Versuchsbedingungen nur negative Resultate; die Versuche wurden übrigens eingestellt, da mittlerweile die Erfahrungen am Isonitrososulphydantoïn gezeigt hatten, dass der Reducionsprocess ohnedies nicht zu den erwünschten Körpern führt. Dagegen ist die

Einwirkung von Barythydrat auf die Imidocarbaminthiomilchsäure ein glatt verlaufender Process. Vor mehreren Jahren habe ich nachgewiesen, dass das Sulphydantoïn

<sup>1</sup> Annal. Chem. Pharm. 211, 85.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie. 20, 330.

durch Kochen mit Baryt in Cyanamid und Thioglycolsäure<sup>1</sup> gespalten wird. Unter denselben Umständen zerfällt die Imido-carbaminthiomilchsäure, wie vorauszusehen, in Cyanamid (respective Dicyandiamid) und  $\beta$ -Thiomilchsäure:



Zur Nachweisung der Spaltungsproducte wurde die Verbindung etwa eine halbe Stunde mit überschüssigem Barytwasser gekocht, aus der Flüssigkeit das Baryum durch Schwefelsäure entfernt und dieselbe wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die rückständige Flüssigkeit enthält das Dicyandiamid, das leicht auf bekannte Weise nachgewiesen werden kann. Der Verdampfungsrückstand der Ätherauszüge schied auf Zusatz von Wasser nach einiger Zeit Krystallblättchen ab; das Filtrat davon wurde heiss mit Quecksilberchlorid gefällt und der weisse amorphe Niederschlag aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach dem Erkalten der Alkohollösung schieden sich zarte, perlmutterglänzende Blättchen ab, welche getrocknet, ein lockeres, schimmerndes Pulver bildeten. Eine Quecksilberbestimmung lieferte eine zur Formel einer Quecksilberthiomilchsäure  $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$  stimmende Zahl.

0.347 Grm. der Verbindung gaben nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff 0.194 Grm.  $\text{Hg S} = 0.16723$  Grm.  $\text{Hg}$ .

| Berechnet für<br>$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{HgS}_2\text{O}_4$ | Gefunden        |
|--|-----------------|
| Hg . . . 48.78%  | Hg . . . 48.61% |

Diese Verbindung wurde vor Kurzem von J. M. Lovén<sup>2</sup> beschrieben, der die beiden isomeren Thiomilchsäuren näher studirte. Durch Zerlegen des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine wässrige Lösung der freien  $\beta$ -Thio-

<sup>1</sup> Sitzungsab. Band LXXIX. II. Abth., Mai 1879; auch Berichte d. d. chem. Gesellsch. 12. 1385.

<sup>2</sup> Journ. für prakt. Chemie. 29, 377.

milchsäure, welche sich auf Zusatz von wenig Eisenchloridsolution vorübergehend indigoblau färbt, indem sie dadurch in Dithiomilchsäure übergeführt wird, die nach einiger Zeit in dünnen Blättchen auskrystallisirt. Dies beobachtete bereits Lovén; ich kann dem noch beifügen, dass die mit etwas verdünnter Eisenchloridlösung versetzte Thiomilchsäure auf Zusatz von Ammoniak oder Alkali eine bräunlichrothe Färbung gibt, die beim Schütteln mit Luft an Intensität zunimmt, beim Stehen aber bald verschwindet. Es verhält sich also die  $\beta$ -Thiomilchsäure <sup>1</sup> gerade so, wie die Thioglycolsäure, bei welcher ich die Farbenveränderung auf Zusatz von Eisenchlorid zuerst beschrieben habe. <sup>2</sup> Auch eine andere Thiosäure, die  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -thiomilchsäure, oder das Cystein, zeigt nach meinen Erfahrungen dieselbe Reaction. Auch hier tritt, wie bereits Baumann <sup>3</sup> hervorhebt, in saurer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid die Indigblaufärbung auf, welche durch Ammoniak oder Alkali in ein schönes Violett übergeht; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit farblos, worauf die Färbung beim Schütteln in der Eprouvette unter Sauerstoffabsorption wiederkehrt. Dies Spiel lässt sich einige Male wiederholen, bis endlich alles Cystein zu Cystin oxydirt ist.

Die oben erwähnten, aus dem Ätherrückstand durch Wasser abgeschiedenen Krystalle stellten nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser dünne, perlmutterglänzende Blättchen dar, die in ihrem Aussehen lebhaft an Cholestrophan erinnerten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 154—155° C.; im Röhrchen erhitzt, verdampfen sie unzersetzt und setzen sich an den kälteren Theilen zunächst als öliger Ring an, der nach Kurzem wieder zu Krystallen erstarrt. Die untenstehende Analyse zeigt, dass die ebenfalls bereits von Lovén kurz beschriebene  $\beta$ -Dithiomilchsäure (Dithiodilactylsäure nach Lovén) vorlag.

I. 0.234 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben beim Verbrennen mit einem Gemenge von Blei- und Kaliumchromat 0.292 Grm. CO<sub>2</sub> und 0.103 Grm. H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Für die  $\alpha$ -Thiomilchsäure hat bereits Lovén (l. c.) diese Reaction angeführt.

<sup>2</sup> Sitzungsber. LXXIX. Band, II. Abth., Mai 1879; auch Berichte d. d. chem. Gesellsch. 12, 1390.

<sup>3</sup> Zeitschrift für physiol. Chemie. 8, 299.

II. 0·167 Grm. der Verbindung wurden mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen und gaben nach dem Fällen mit Baryumchlorid 0·367 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0·0505$  S.

|                      | Berechnet für                                     |        | Gefunden |       |
|----------------------|---|--------|----------|-------|
|                      | $\text{S}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ |        | I        | II    |
| $\text{C}_6$ .....   | 72  | 34·28  | 34·03    | —     |
| $\text{H}_{10}$ .... | 10  | 4·76   | 4·89     | —     |
| $\text{S}_2$ .....   | 64  | 30·48  | —        | 30·22 |
| $\text{O}_4$ ....    | 64  | 30·48  | 30·86    |       |
| Mol. =               | 210   | 100·00 |          |       |

Das Auftreten von Dithiomilchsäure findet in der leichten Oxydirbarkeit der  $\beta$ -Thiomilchsäure, die auch Lovén hervorhebt, seine Erklärung.

#### Oxydation der Imidocarbaminthiomilchsäure.

Durch die Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure wird die Imidocarbaminthiomilchsäure glatt in Harnstoff und die entsprechende, bisher noch unbekannte  $\beta$ -Sulfonpropionsäure übergeführt, wie dies nach meinen Erfahrungen über die Oxydation der aus Thioharnstoffen und Halogenverbindungen entstehenden Körper <sup>1</sup> nicht anders zu erwarten war.

Die Imidocarbaminthiomilchsäure wird in starker Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit auf 50—60° erwärmt und die berechnete Menge Kaliumchlorat (1 Molekül) in kleinen Antheilen eingetragen; die anfangs auftretende Grünfärbung durch Chlor verschwindet sehr rasch beim Umschütteln, ohne dass eine Gasentwicklung bemerkbar wäre. Zur Isolirung der Producte dampft man zunächst behufs der Entfernung der meisten Salzsäure am Wasserbade ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt. Nach dem Filtriren und Einengen erhält man kleine, fettglänzende, dünne Blättchen meist zu lockeren kugelförmigen Aggregaten vereinigt. Aus den Mutterlaugen kann man noch eine zweite oder dritte Krystallisation des Barytsalzes gewinnen. Die letzten Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft, mit Alkohol ausgezogen, der Alkoholrückstand

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 4, 131.

mit Salpetersäure übergossen, die dadurch abgesehenen Krystalle abgepresst und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten darnach alle Eigenschaften des Harnstoffnitrates; dass wirklich dieser Körper vorlag, bestätigte eine Titirung mit Lauge.

0·1725 Grm. verbrauchten zur Neutralisation 4·9 CC. Lauge, wovon 1 CC. 18·073 Mgrm. Salpetersäure entsprach; demnach

|                            | Gefunden                            | Berechnet für<br>$\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$ |
|----------------------------|-------------------------------------|--|
| HNO <sub>3</sub> . . . . . | 51·34 <sup>0</sup> / <sub>100</sub> | 51·22 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>                          |

Das Barytsalz zeigte nach dem Umkrystallisiren folgende Zusammensetzung:

- I. 0·410 Grm. der bei 120° getrockneten Verbindung gaben beim Abrauchen mit SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 0·325 Grm. Ba SO<sub>4</sub> = 0·19113 Ba.
- II. 0·371 Grm. der getrockneten Substanz lieferten beim Verbrennen mit Bleikaliumchromat im Bajonnetrohr 0·174 Grm. CO<sub>2</sub> und 0·0565 Grm. H<sub>2</sub>O.
- III. 0·257 Grm. gaben wie oben behandelt 0·207 Grm. BaSO<sub>4</sub>.
- IV. 0·245 Grm. der getrockneten Verbindung gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat und Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung 0·137 Grm. Ba SO<sub>4</sub> = 0·02695 Grm. S.

Das Barytsalz der Sulfo npropionsäure erfordert folgende Werthe:

|                   | Berechnet für<br>$\text{C}_3\text{H}_4\text{BaSO}_5$ |        | Gefunden |       |       |       |
|-------------------|--|--------|----------|-------|-------|-------|
|                   | I  | II     | III      | IV    | V     | VI    |
| C <sub>3</sub> .. | 36   | 12·46  | —        | 12·79 | —     | —     |
| H <sub>4</sub> .. | 4  | 1·39   | —        | 1·69  | —     | —     |
| Ba ..             | 137  | 47·40  | 46·62    | —     | 47·37 | —     |
| S ...             | 32   | 11·07  | —        | —     | —     | 11·00 |
| O <sub>5</sub> .. | 80   | 27·68  | —        | —     | —     | —     |
| Mol. =            | 289  | 100·00 |          |       |       |       |

Im lufttrockenen Zustande enthält das Salz noch 5 Moleküle Krystallwasser, welche bei längerem Erhitzen auf 100°, rasch bei 120—130° weggehen.

- I. 0·486 Grm. Substanz gaben bei 125° 0·115 Grm. Wasser.  
 II. 0·3365 Grm. Substanz verloren 0·0795 Grm. Wasser.

| Berechnet für<br>$C_3H_4BaSO_5 + 5H_2O$                      | Gefunden                          |                                   |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|
|  | I                                 | II                                |
| H <sub>2</sub> O . . . . . 23·75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 23·63 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> | 23·66 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> |

Das Salz löst sich in kaltem Wasser schwer, leichter dagegen in heissem, daraus in farblosen Blättchen und Warzen anschliessend; es reagirt neutral, und gibt mit den gewöhnlichen Metallsalzen keine Niederschläge.

Eine genaue Bestimmung der Löslichkeit ergab folgende Werthe:

- I. 33·2005 Grm. der bei 16° gesättigten Lösung hinterliessen beim Abdampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 130° 0·234 Grm. Salz.

- II. 11·3105 Grm. der kochend gesättigten Lösung hinterliessen 0·8845 Grm. wasserfreien Salzes.

Es lösen somit 100 Theile Wasser

bei 16°: 0·7098 Theile des wasserfreien und 0·933 Theile des wasserhältigen Salzes.

bei 100°: 8·48 Theile des wasserfreien und 11·428 Theile des wasserhältigen Salzes.

Oder 1 Theil wasserfreien Salzes braucht zur Lösung:

bei 16° 140·88 Theile, bei 100° 11·79 Theile Wasser

und 1 Theil krystallisirten Salzes löst sich:

bei 16° in 107, 18 Theilen und bei 100° in 8·75 Theilen Wasser.

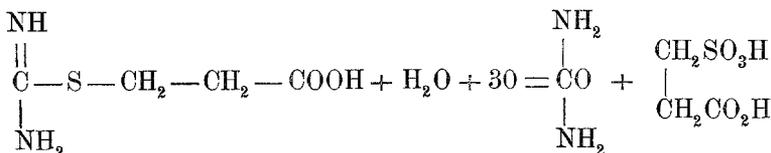
Durch Zersetzen des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure, Kochen des Filtrates mit etwas Bleihydrat zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, Filtriren, Einleiten von Schwefelwasserstoff und Eindampfen gewinnt man die freie  $\beta$ -Sulfonpropionsäure in Gestalt eines farblosen, stark sauer reagirenden Syrups, der auch bei mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Neigung zur Krystallisation erkennen lässt. Das daraus gewonnene Silbersalz bildet kleine Blättchen oder lockere Krystallwarzen. Es ist wasserfrei und verändert sich bei 100° nicht.

- I. 0·323 Grm. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 0·189 Grm. Ag.

II. 0.436 Grm. gaben beim Fällen mit Salzsäure 0.340 Grm. Ag Cl, entsprechend 0.25592 Grm. Ag.

| Berechnet für      | Gefunden |       |
|--------------------|----------|-------|
| $C_3H_4Ag_2SO_5$   | I        | II    |
| Ag. . . . . 58.70% | 58.60    | 58.70 |

Die Oxydation der Imidocarbaminthiomilchsäure mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure liefert also glatt  $\beta$ -Sulfonpropionsäure und Harnstoff nach dem Schema:



Auch durch Brom wird die Imidocarbaminthiomilchsäure zu Sulfonpropionsäure oxydirt. Gelegentlich eines Versuches ein Bromsubstitutionsproduct darzustellen, wurde Brom in eine wässrige Lösung der Verbindung bis zur bleibenden Gelbfärbung eingetragen. Durch Eindampfen, Neutralisiren mit Baryumcarbonat und Fällen mit Alkohol erhielt man ein Barytsalz vom Aussehen des oben beschriebenen. Eine Barytbestimmung in dem bei 120° getrockneten Salze zeigte, dass sulfonpropionsaurer Baryt vorlag.

0.340 Grm. lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.273 Grm.  $\text{BaSO}_4 = 0.1599$  Ba.

| Berechnet          | Gefunden           |
|--------------------|--------------------|
| Ba. . . . . 47.40% | Ba. . . . . 47.21% |

#### 4. Methylsulphydantoin.

Da mir von anderen Versuchen her eine grössere Quantität Methylthioharnstoff zu Gebote stand, so stellte ich daraus durch Einwirkung von Chloressigsäure das bisher noch unbekante Methylsulphydantoin dar. Die Reaction vollzieht sich hier ebenso leicht, wie beim gewöhnlichen Thioharnstoff, man braucht nur beide Körper in äquivalenten Mengen in wässriger Lösung am Wasserbade so lange zu erwärmen, bis eine herausgenommene Probe durch ammoniakalische Silberlösung nicht mehr geschwärzt wird. Versetzt man die so erhaltene Lösung des salzsauren

Methylsulphydantoïns nach dem Erkalten vorsichtig mit Ammoniak ohne den Neutralpunkt zu überschreiten, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei zarter Nadeln, die man mittelst der Wasserluftpumpe ab- und trocken saugt. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man farblose oder schwach gelblich gefärbte Nadeln, die sich durch das äussere Ansehen gar nicht vom gewöhnlichen Sulphydantoïn unterscheiden lassen. Durch sehr langsames Erkalten der heiss gesättigten Lösung in einem mit Watte umgebenen Becherglase erhält man leicht 2—4 Cm. lange, etwas dickere Prismen.

Die Analysen der getrockneten Verbindung lieferten zur Formel eines Methylsulphydantoïns,  $C_4H_6N_2SO$ , stimmende Zahlen.

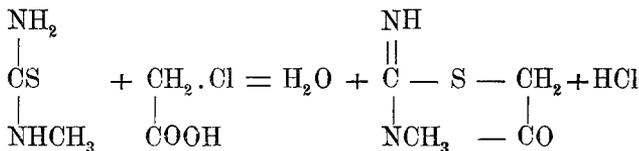
I. 0·321 Grm. gaben im Schiffehen mit chromsaurem Blei verbrannt 0·434 Grm. Kohlensäure und 0·1435 Grm. Wasser.

II. 0·275 Grm. lieferten, mit Soda und Kaliumchlorat verbrannt, 0·490 Grm. Baryumsulfat.

Oder in Percenten ausgedrückt:

|                 | Berechnet |         | Gefunden |       |
|-----------------|-----------|---------|----------|-------|
|                 |           |         | I        | II    |
| $C_4$ . . . . . | 48        | 36·92   | 36·87    | —     |
| $H_6$ . . . . . | 6         | 4·62    | 4·97     | —     |
| $N_2$ . . . . . | 28        | 21·54   | —        | —     |
| S . . . . .     | 32        | 24·62   | —        | 24·50 |
| O . . . . .     | 16        | 12·30   | —        | —     |
| Mol. =          | 130       | 100·00. |          |       |

Theoretisch sind zwei isomere Methylsulphydantoïne möglich; nach dem von P. Meyer beobachteten Verlauf der Reaction zwischen Phenylthioharnstoff und Chloressigsäure stehe ich nicht an, dem hier erhaltenen Methylsulphydantoïn die unten stehende Constitution beizulegen, wonach die Bildung desselben durch das Schema:



wiederzugeben wäre.

Kocht man das Methylsulphydantoïn durch ein paar Minuten mit Lauge, so lässt sich in der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit durch die Eisenchloridreaction Thioglycolsäure nachweisen, indem dabei als zweites Spaltungsproduct wahrscheinlich Methylcyanamid entsteht. Das Methylsulphydantoïn löst sich auch in Alkohol besonders in der Wärme leicht auf, sowie in Äther, daraus beim freiwilligen Verdunsten in zarten Nadeln krystallisirend. Die Löslichkeit in Äther ist besonders hervorzuheben, da das gewöhnliche Sulphydantoïn darin (sowie auch in Alkohol) unlöslich ist; ähnliche Verhältnisse wurden auch bei mehreren Abkömmlingen der Harnsäure wie der Parabansäure und dem Alloxan beobachtet, welche gleichfalls durch den Eintritt einer Methylgruppe die Fähigkeit erlangen, sich in Äther aufzulösen. <sup>1</sup>

### 5. Isonitrosomethylsulphydantoïn.

Wie das Sulphydantoïn durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine Isonitrosoverbindung übergeht, so resultirt auch beim Methylsulphydantoïn unter gleichen Umständen eine analoge Verbindung. Leitet man in die wässrige Lösung desselben die braunen Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Arsenrioxyd mit Salpetersäure bilden, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend roth, gleichzeitig tritt nicht unbeträchtliche Gasentwicklung auf; beim Stehen in der Kälte und insbesondere beim Reiben der Wände des Gefässes mit einem Glasstabe scheidet sich die neue Verbindung theils in losen Flocken, theils an den geriebenen Stellen haftend ab. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, in welchem der Körper ziemlich leicht löslich ist, Abfiltriren und Trocknen unter der Luftpumpe erhält man das Isonitrosomethylsulphydantoïn in Gestalt eines zarten Pulvers von schwach röthlichgelber oder orangerother Färbung. Ob diese Färbung der Verbindung eigenthümlich ist, oder nur auf eine geringe Verunreinigung mit färbender Substanz zurückzuführen ist, muss ich dahin gestellt sein lassen; wahrscheinlicher scheint mir das letztere, da ich Isonitrososulphydantoïn, das als Roh-

---

<sup>1</sup> Vergl.: „Studien über Caffëin und Theobromin“ I. u. IV. Abhandlung; Monatshefte für Chemie 2, 87 und 3, 85; sowie: Synthese der methylirten Parabansäuren.“ Dasselbst, 2. 276.

product häufig eine ähnliche Farbe besitzt, mitunter doch beinahe vollkommen weiss, höchstens mit einem schwachen Stich ins Gelbe, erhalten habe. In kaltem Wasser ist die Verbindung nahezu unlöslich, löst sich aber in kochendem, sowie in heissem Alkohol zu schwach röthlichgelb gefärbten Flüssigkeiten auf; auch in Äther ist sie in der Wärme nicht ganz unlöslich.

Die erwartete Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt:

- I. 0·2655 Grm. gaben mit Bleichromat im Bajonnetrohr verbrannt 0·292 Grm. Kohlensäure und 0·079 Grm. Wasser.
- II. 0·200 Grm. gaben nach Dumas verbrannt 48 CC. trockenen Stickstoff bei 18° C. und 726 Mm. Barometerstand.

|                          | Berechnet für   |        | Gefunden |       |
|--------------------------|-----------------|--------|----------|-------|
|                          | $C_4H_5N_3SO_2$ |        | I        | II    |
| C <sub>4</sub> . . . . . | 48              | 30·19  | 30·00    | —     |
| H <sub>5</sub> . . . . . | 5               | 3·14   | 3·31     | —     |
| N <sub>3</sub> . . . . . | 42              | 26·41  | —        | 26·46 |
| S . . . . .              | 32              | 20·13  | —        | —     |
| O <sub>2</sub> . . . . . | 32              | 20·13  | —        | —     |
| Mol. =                   | 159             | 100·00 |          |       |

Wird das Isonitrosomethylsulphydantoïn am Platinblech rasch erhitzt, so verpufft es gelinde unter Rücklassung einer glänzenden, schwer verbrennlichen Kohle. In Laugen, sowie in Ammoniak ist es leicht mit licht goldgelber Farbe löslich, durch vorsichtigen Zusatz einer Mineralsäure oder von Essigsäure tritt keine Farbenveränderung in Roth ein, wie dies beim gewöhnlichen Isonitrososulphydantoïn beobachtet wurde; bleibt die angesäuerte Lösung einige Zeit stehen, so scheidet sich die Verbindung wieder als gelblich rothes Pulver ab, das unter dem Mikroskope kleine, zu Drusen vereinigte, wetzsteinartig geformte Krystallblättchen erkennen lässt. Kocht man das Isonitrosomethylsulphydantoïn mit Barythydrat, so wird isonitrosothioglycolsaures Baryum gebildet, wie man leicht durch die Blaufärbung constatiren kann, die die angesäuerte Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid annimmt.