

und muss mindestens das Vierfache der letzteren betragen, wie dies übrigens Marignac schon vor längerer Zeit dargethan hat. Man dampft jetzt das Ganze in einer Platinschale zur Trockne ein und erhitzt längere Zeit heftig zum Glühen, um erstens die Ammoniaksalze zu entfernen und um zweitens die lösliche borsaure Magnesia überzuführen. Der Rückstand, bestehend aus borsaurer Magnesia, Magnesia und Chlormagnesium, wird fein gepulvert auf ein Filter geworfen und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis durch salpetersaures Silberoxyd keine Trübung mehr erfolgt und somit das Chlormagnesium entfernt ist. Ein geringer Theil der geglühten borsauren Magnesia geht jedoch bei dieser Behandlung wieder in Lösung über; es muss somit das Waschwasser auf's Neue zur Trockne eingedampft, der Rückstand gebrüht und ausgewaschen werden. Man kann die gleiche Operation vorsichtshalber ein drittes Mal wiederholen; allein ich finde, dass zwei derartige Behandlungen ganz gute Resultate geben.

Die auf diese Weise erhaltenen Filtrirrückstände werden nun getrocknet, zusammen mit der Filterasche in einen Porcellantiegel gebracht, gebrüht und gewogen. Man löst bierauf das Gemenge von borsaurer Magnesia und Magnesia in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, und bestimmt das Gewicht des immer in geringer Menge auf dem Filter zurückbleibenden Platins. Man versetzt nun die chlorwasserstoffsäure Lösung mit Salmiak bis Ammoniak keinen Niederschlag mehr hervorbringt und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron als phosphorsaure Ammoniakmagnesia. Die Gewichtsdifferenz gibt die Menge der Borsäure. Die Resultate sind ganz zuverlässig.

403. C. Liebermann und A. Lange: Ueber die Formeln der Sulphydantoin.

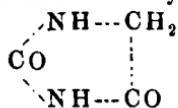
(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Vor Kurzem hat der Eine¹⁾ von uns in diesen Berichten das Diphenylsulphydantoin und einige Umwandlungsprodukte desselben beschrieben. Wir kommen schon heute auf diesen Gegenstand zurück, weil die weitere Untersuchung Ergebnisse geliefert hat, welche auf die Constitution der Sulphydantoin ein neues Licht werfen; dann aber auch, weil in dem uns eben zugehenden neuesten Heft der „Berichte“ Herr Andreasch²⁾ eine von ihm bewerkstelligte Spaltung des eigentlichen Sulphydantoin mittheilt, welche wir auf Grund unserer neugewonnenen Anschauungen gerade vorherzusagen im Begriff waren, ohne dass indess Herr Andreasch zu denselben Schlussfolgerungen, wie wir, gelangt wäre.

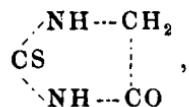
¹⁾ Lange, diese Berichte XII, 595.

²⁾ Ebendaselbst XII, 1385.

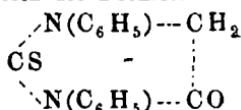
In der oben erwähnten Notiz des Einen von uns war wegen der den übrigen bekannten Sulphydantoinen analogen Entstehungsweise des Diphenylsulphydantoin, sowie wegen der ziemlich allgemein angenommenen Constitutionsformeln des Hydantoin:



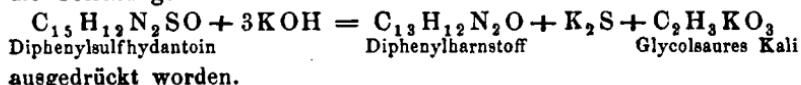
und Sulfhydantoins:



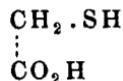
dem Diphenylsulfohydantoin die Formel:



beigelegt und seine Spaltung durch alkoholisches Kali, bei welcher das Auftreten von Diphenylharnstoff festgestellt worden war, durch die Gleichung:



Die weitere Untersuchung hat nun aber ergeben, dass bei letzterer Reaction nicht Glycolsäure und Schwefelwasserstoff, sondern Sulfo-glycolsäure:



erhalten wird. Diese Säure wurde sowohl durch ihre charakteristischen Eigenschaften, als durch die Analyse ihres Bariumsalzes:

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_3SO_2)_2Ba$
C	14.95 pCt.	15.05 pCt.
H	1.98 -	1.88 -
Ba	42.59 -	42.95 -
S	20.11 -	20.06 -

und Bleisalzes:

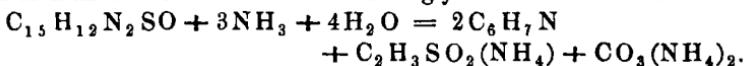
	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_3SO_2)_2Pb$
Pb	53.11 pCt.	53.21 pCt.

zu wiederholten Malen und aufs Sicherste festgestellt.¹⁾ Die Spaltungs-gleichung des Diphenylsulfohydantoin s muss daher lauten:

$$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{KSO}_2.$$

¹⁾ Die von Herrn Andreasch angegebene Eisenreaction der Sulfoglycolsäure haben wir gleichfalls oft beobachtet.

Ebenso spaltet sich das Diphenylsulphydantoin mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Sulfoglycolsäure nach der Gleichung:

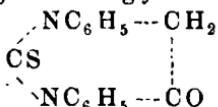


Die Sulfoglycolsäure wurde hier in der Form ihres in silberglänzenden Blättchen krystallisirenden Quecksilbersalzes

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_3\text{Hg}$
Hg	51.71	52.36
S	17.01	16.75

erkannt.

Da sich die Bildung der Sulfoglycolsäure aus der Formel

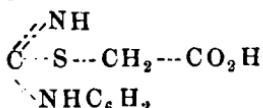


des Diphenylsulphydantoin nicht direct erklären lässt, so haben wir, ähnlich wie auch Herr Andreasch, zuerst diese Bildung auf secundäre Reactionen zurückzuführen versucht. Es war denkbar, dass die primär gebildete Glycolsäure durch gleichzeitig entstehendes Kaliumsulhydrat in Sulfoglycolsäure überginge. Indessen blieben die nun angestellten directen Versuche, Glycolsäure durch Kochen mit Kaliumsulhydrat oder durch Erhitzen mit Diphenylsulfoharstoff und alkoholischen Kali in Sulfoglycolsäure überzuführen, negativ. Die Sulfoglycolsäure war also als primär gebildet anzunehmen.

Um das Austrreten des Glycolylrestes, in Verbindung mit dem Schwefel, noch weiter zu bestätigen, wurde das in der früheren Abhandlung beschriebene Spaltungsprodukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2$ des Diphenylsulphydantoin gleichfalls der Einwirkung, sowohl des alkoholischen Kalis, als von Barytwasser unterworfen. In beiden Fällen wurde auch hier neben Carbanilid und Kohlensäure, nicht Glycolsäure, sondern Sulfoglycolsäure erhalten, deren Bariumsalz 42.62 pCt. Ba enthielt (ber. 42.95 pCt. Ba). Mit alkoholischem Ammoniak entstand wie oben Anilin und Sulfoglycolsäure.

Hier nach konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, dass das Austrreten der Sulfoglycolsäure in der Constitution dieser Verbindungen begründet ist.

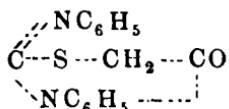
Nun hat aber Jäger¹⁾ in Nencki's Laboratorium aus Rhodanammonium, Anilin und Monochloressigsäure eine Verbindung, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO}_2$, dargestellt, die sie Phenylcarbodiimidatosulfoessigsäure nennen und der sie die Constitution:



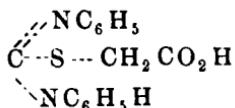
¹⁾ Journ. f. pr. Ch. [2] 16, S. 17.

beilegen, weil sich diese Verbindung mit verdünnten Säuren in Mono-phenylharnstoff und Sulfoglycolsäure spaltet. Diese Verbindung zeigt also hierbei einen ganz analogen Zerfall, wie das Diphenylsulfohydantoin mit Kali. Die Verbindung ist aber auch ihrer Bildungsweise nach der Diphenylsulfohydantoinssäure ganz analog, da sich unter den Bedingungen des Jäger'schen Versuchs Monophenylsulfoharnstoff bildet, auf welchen die Chloressigsäure weiter einwirkt. Jäger's Phenylcarbodiimidodisulfoessigsäure kann daher richtiger als Monophenylsulphydantoinssäure¹⁾ bezeichnet werden.

In der That entspricht aber die von Jäger und Nencki aufgestellte Formel dem Zerfall der Verbindung sehr gut. Um die Spaltung des Diphenylsulfohydantoinssäure entsprechend gut auszudrücken, müsste man letzterem die Formel:

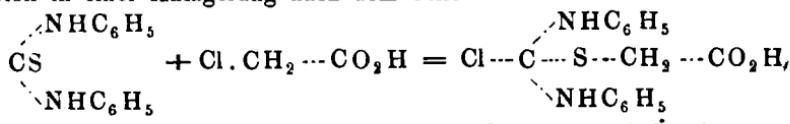


und der Diphenylsulphydantoinssäure die Formel:

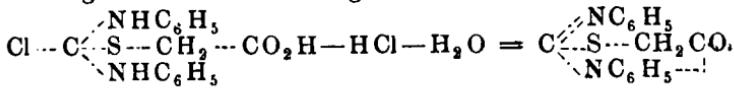


beilegen.

Es fragt sich nur, wie weit eine solche Formulirung auch mit der Bildungsweise dieser Verbindungen im Einklang steht. Zu diesen Formeln gelangt man indess sehr einfach durch die Annahme, dass die erste Einwirkung der Chloressigsäure auf den Diphenylsulfoharnstoff in einer Anlagerung nach dem Schema:



besteht, und dass dann die Abspaltung der Salzsäure und des Wassers, vor sich geht nach der Gleichung:

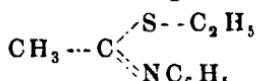


Diese Auffassung von der Bildungsweise der Sulphydantoinen gewinnt nun eine grosse Wahrscheinlichkeit durch die schönen Untersuchungen von Wallach²⁾ über die Thioamide der Säuren. Wallach

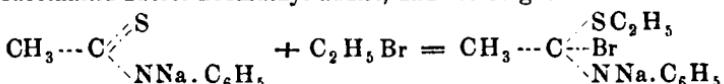
¹⁾ Jäger hat auch das Tolylderivat in gleicher Weise dargestellt und untersucht. Für die Bezeichnung desselben gilt natürlich das Gleiche, wie für die Phenylverbindung. Die zu diesen Hydantoinssäuren zugehörigen Hydantoinen hat P. Meyer (diese Berichte X, 1965), wie es scheint ohne Kenntniss von Jäger's Arbeit, dargestellt.

²⁾ Diese Berichte XI, 1590.

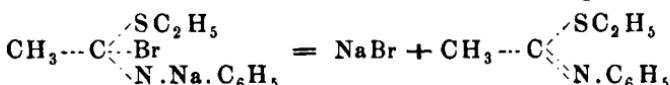
hat gefunden, dass, wenn Thioacetanilid mit Natrium und Bromäthyl zusammengebracht wird, eine Verbindung



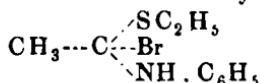
entsteht, in welcher das Alkoholradical an den Schwefel getreten ist, und erklärt deren Bildung durch die Annahme, dass sich zum Natrium-thioacetanilid zuerst Bromäthyl addirt, und die so gebildete Verbindung:



sich durch Austritt von Natriumbromid nach der Gleichung verwandelt:



Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, dass Bromäthyl und Thioacetanilid direkt zu dem krystallisirenden Salz



zusammentreten.

Ferner haben Wallach und Bleibtreu¹⁾ eine ganze Reihe homologer Thioimidoäther in analoger Weise dargestellt, und endlich ist Bernthsen²⁾ beim Phenylthioacetamid zu demselben Resultat gelangt. Nach Wallach und Bleibtreu scheint sich auch Chloressigäther mit Thiacetanilin in ähnlicher Art zu verbinden.

Die Vergleichbarkeit der Sulfoharnstoffe mit diesen Thioverbindungen ergiebt sich aus einer Anzahl von Additionsprodukten, welche vom eigentlichen Sulfoharnstoff bereits bekannt sind. So hat u. A. Claus³⁾ schon vor längerer Zeit gefunden, dass 1 Mol. Sulfoharnstoff sich mit 1 Mol. Bromäthyl oder Jodäthyl vereinigt; dass aber diese Verbindungen nicht die Salze des Aethylsulfoharnstoffs sind, sondern den Aethylrest mit Schwefel verbunden enthalten, da sie beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Alkali Mercaptangeruch entwickeln. Die analoge Methylverbindung haben Bernthsen und Klinger⁴⁾ dargestellt und sie vom jodwasserstoffsäuren Methylsulfoharnstoff ganz verschieden sowie unter gewissen Bedingungen Schwefelmethyl abspaltend gefunden. Auf die Additionen des Sulfoharnstoffs mit Brom, Oxaläther, Chloracetyl, Chloressigsäure sei hier nur beiläufig hingedeutet.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1061.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 341.

³⁾ Diese Berichte VII, 236 und VIII, 41.

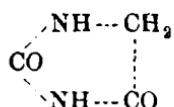
⁴⁾ Ebendas. XII, 492.

Die veränderte Auffassung von der Constitution des Diphenylsulphydantoin muss nun auch auf alle anderen Sulphydantoin übertragen werden. Das einfachste Sulphydantoin ist daher nicht, wie bisher angenommen:

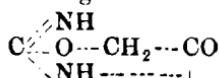


constituirt. Hierdurch wird der von Andreasch beobachtete Zerfall in Sulfonylcolsäure und Dicyandiamid auch ohne die umständliche, von ihm angenommene Zersetzungssart sofort verständlich.

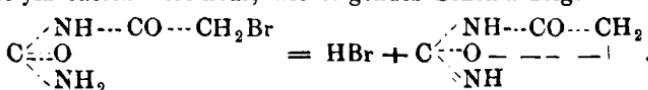
Dem Hydantoin selbst statt der bisherigen Formel



eine den Sulphydantoinen analoge



zuzuertheilen, scheint uns gegenwärtig nicht gerechtfertigt. Allerdings ist auch die letztere Formel mit der Bildung des Hydantoin aus Bromacetylharnstoff vereinbar, wie folgendes Schema zeigt:



Indessen scheint uns die Uebertragung der für die Schwefelverbindungen gewonnenen Anschauungen auf die — auch ihrer Entstehungsweise nach etwas verschiedenen — Sauerstoffverbindungen gewagt und wir sind eher geneigt, eine verschiedene Constitution für beide Verbindungsgruppen zuzugeben.

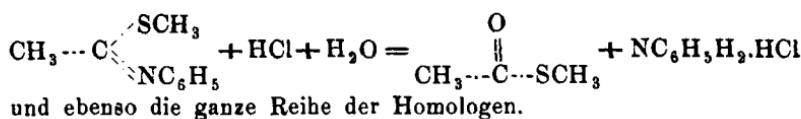
Die neue Formel der Sulphydantoinen macht es auch verständlich, warum diese Verbindungen, wie die Erfahrungen von Volhard³), Maly¹) und Mulder²) am Sulphydantoin und unsere eigenen am Diphenylsulphydantoin zeigen, sich nicht so leicht entschwefeln lassen, wie die Sulfoharnstoffe, denen die Gruppe (C=S) diese Fähigkeit in hervorragendem Maasse verleiht.

Die Analogie der Sulphydantoin mit Wallach's Thioimidoäthern zeigt sich auch in den Spaltungsprodukten beider Verbindungsarten. Nach Wallach und Bleibtreu spaltet sich z. B. das Methylthioacetanilid mit Salzsäure nach folgender Gleichung:

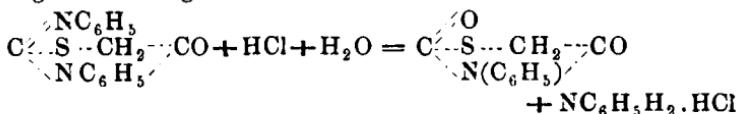
¹) Ann. Chem. Pharm. 168, 133.

²) Diese Berichte VIII, 1264.

³) Ann. Chem. Pharm. 166, 384.

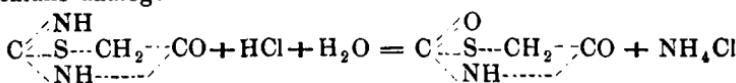


Das von dem Einen von uns dargestellte Spaltungsprodukt $\text{C}_9\text{H}_7\text{NSO}_2$ entsteht aus dem Diphenylsulphydantoin nach der ganz analogen Gleichung:

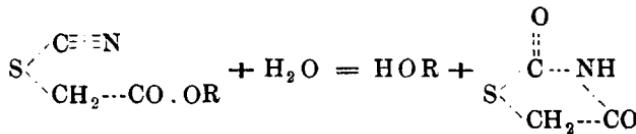


und besitzt die angegebene Constitution, die es als ein Derivat der Monosulfocarbanilsäure erscheinen lässt.

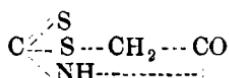
Die von Volhard¹⁾ am Sulphydantoin beobachtete Spaltung, welche ihm die sog. Senfölessigsäure ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NSO}_2$) lieferte, verläuft ebenfalls analog:



und die Senfölessigsäure ist daher ein Derivat der Monosulfocarboxylicsäure. Ihre Bildung aus Rhodanessigäther wird nun sehr leicht verständlich:

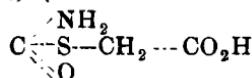


Nencki's²⁾ Rhodaninsäure, welche derselbe aus Rhodanammonium und Chloressigsäure erhielt, und der er die Formel $\text{HS}\cdots \text{CH}_2\cdots \text{CO}\cdots \text{S}\cdots \text{CN}$ zuschreibt, dürfte wohl auch hierher gehören und als



zu formuliren sein.

Nencki hat ferner eine Carbaminsulfoessigsäure beschrieben und richtig erkannt, welche aus Rhodanwasserstoff und Chloressigsäure entsteht. Auch diese Säure, welcher er die Formel:



giebt, und die schon durch die gelindesten Reagentien Sulfoglycolsäure abspaltet, bildet sich in gauz analoger Weise, wie die Sulphydantoin und steht offenbar mit Volhard's Senfölessigsäure in Beziehung.

¹⁾ Journ. pr. Chem. Bd. 9, 8.

²⁾ Journ. pr. Chem. [2] Bd. 16, 1.

Hier mag schliesslich noch eine kurze Zusammenstellung der oben besprochenen Verbindungen Platz finden:

$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH NH Sulphydantoin	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NH ₂ Jäger's Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NC_6H_5 NC_6H_5 Lange's Diphenylsulphydantoin	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NC_6H_5 NC_6H_5 Lange's Diphenylsulphydantinsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH Volhard's Senfölessigsäure	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$ NH Nencki's Carbaminsulfoessigsäure
$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NC_6H_5 Lange's Spaltungsprodukt	$\text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}$ NH Nencki's Rhodaninsäure.

Aus obigen Betrachtungen ergeben sich gewisse Fingerzeige für die Construction ähnlicher Verbindungen, z. B. aus den geschwefelten Urethanen, auf welche später zurückzukommen sein wird.

Org. Laborat. d. kgl. techn. Hochschule.

404. St. Smorawski: Ueber die Kalischmelze des Rhamnetins.
(Eingegangen am 5. August.)

Während durch Hłasiwetz und Pfaundler's Arbeiten die Produkte, welche aus Morin, Maklurin und Quercetin in der Kalischmelze entstehen, genau bekannt sind, ist für das Rhamnetin nur beiläufig von Schützenberger und von Stein erwähnt worden, dass es in der Kalischmelze Phloroglucin und Quercetinsäure oder eine ähnliche Säure liefere, ohne dass diese Substanzen genauer identifizirt oder analysirt worden zu sein scheinen. Dies veranlasste mich, diese Versuche wieder vorzunehmen.

Bei der Schmelze des Rhamnetins und der Trennung der entstandenen Produkte bin ich dem von Hłasiwetz beim Quercetin eingeschlagenen Wege gefolgt. 1 Th. Rhamnetin wurde mit 3 Th. Kalhydrat so lange geschmolzen, bis Salzsäure aus einer Probe nichts mehr fällt, und die in Wasser gelöste und angesäuerte Schmelze mit Aether erschöpft. Der beim Abdestilliren des Letzteren aus der ätherischen Lösung erhaltene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Bleizuckerlösung gefällt. Aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzen Bleiniederschlag wurde durch wiederholtes Umkristallisiren mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle eine Säure gewonnen, welche durch ihre charakteristische Eisenreaction, den Schmelzpunkt (199°)