

sein. Man kann kaum sagen, dass er  $\beta$ -Naphtochinon, welches aus verschiedenen Quellen stammte, bereitet hat, denn die einzige Quelle, welche er erwähnt, ist Amido- $\beta$ -naphtol und das Verfahren, welches er anwendet, um dieses in  $\beta$ -Naphtochinon umzuwandeln, ist das von Stenhouse und mir detaillirt beschriebene. Der Gegenstand der Veröffentlichung ist in Wirklichkeit: „Amido- $\beta$ -naphtol verschiedenen Ursprungs“ und nicht „ $\beta$ -Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.“

Hierbei will ich erwähnen, dass ich mit einer umfangreicheren Untersuchung der Derivate des  $\beta$ -Naphtochinons und besonders des Nitro- $\beta$ -naphtochinons und der durch Einwirkung reducirender Mittel daraus entstehenden Produkte beschäftigt bin.

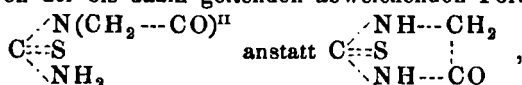
London, 30. Juni 1881.

### 311. Paul J. Meyer: Ueber eine zweite (Ortho-) Phenylsulfohydantoinsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLX.]

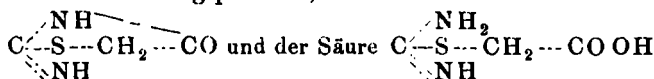
(Eingegangen am 12. Juli.)

Bereits vor längerer Zeit <sup>1)</sup> habe ich die Gesellschaft mit einigen monosubstituirten Sulfohydantoïnen bekannt gemacht, durch deren Darstellung aus Monochloracetanilid resp. -toluidid und Sulfoharnstoff die damals von Maly <sup>2)</sup> für das Sulfohydantoïn selbst vorgeschlagene, von der bis dahin geltenden abweichenden Formel,

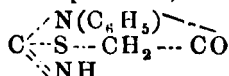


sehr unwahrscheinlich geworden war.

Neuerdings haben Liebermann und Lange <sup>3)</sup>, namentlich auf Grund seiner Zersetzungsproducte, ihm die Constitution



zugewiesen. Dem von mir erhaltenen Phenylsulfohydantoïn kam hier nach, seiner Bildungsweise entsprechend, die Formel



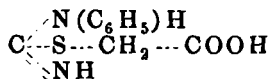
zu, während bei den möglichen Isomerien, auf die ich ebenfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1965.

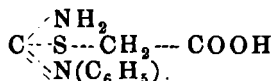
<sup>2)</sup> Maly, diese Berichte X, 1853; Ann. Chem. Pharm. 1877, 189, 384.

<sup>3)</sup> Liebermann und Lange, diese Berichte XII, 1588 und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 121 ff.

bereits aufmerksam gemacht hatte, einer von Jäger <sup>1)</sup> aus Rhodan-ammonium, Anilin und Chloressigsäure oder aus rhodanwasserstoffsäurem Anilin und Chloressigsäure gewonnenen und — ohne Bezugnahme auf die Phenylsulfohydantoïnsäuren — Phenylcarbodiimid-sulfoessigsäure genannten Verbindung, für die er selbst die Constitution



angenommen hatte, von Liebermann die Formel



zuertheilt wurde.

Die mit dieser isomere, an das bekannte Phenylsulfohydantoin sich anschliessende Säure wurde auf folgende Weise erhalten.

#### (Ortho-) Phenylsulfohydantoïnsäure.

Mit Zugrundelegung der von Maly <sup>2)</sup> für die Darstellung der Sulfohydantoïnsäure gemachten Angaben wurden die berechneten Mengen Phenylsulfoharnstoffs und monochloressigsäuren Ammoniums in Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung mikroskopischer, zu Flocken vereinter Nadelchen aus der vorher klaren Lösung, und die ganze Flüssigkeitsmenge wird schnell so dicht mit der neuen Materie angefüllt, dass man durch Hinausschleudern der Substanz beim Entweichen der Alkoholdämpfe leicht Verluste erleidet, — es wurde deshalb filtrirt und das Filtrat von neuem erwärmt und wie vorher behandelt. Die Ausbeute ist der Theorie entsprechend.

Das Product ist nicht oder nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther, Benzol und Toluol, etwas löslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen löst es sich verhältnissmässig leicht in Säuren und Basen; bei 100° getrocknet bildet es eine leichte, voluminöse Masse, und beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

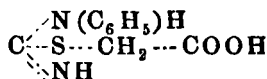
Zur Verwendung für die Analyse wurde der Körper, da mit reinen Ausgangsmaterialien gearbeitet war, nur mit Wasser und Al-

<sup>1)</sup> Jäger, Journ. pract. Chemie 1877 [2] 16, 17 ff. Der immerhin nur bedingungsweise Zusammenhang dieser Säure mit dem von mir dargestellten Sulfohydantoin musste mir entgehen, da beide ungefähr gleichzeitig gewonnen waren und die Veröffentlichung der von mir erhaltenen Resultate, die bereits im Juli druckfertig bereit lagen, nur durch zufällige Umstände erst im Novemberheft dieser Berichte statt hatte. (cfr. Liebermann und Lange, diese Berichte XII, 1591, Anmerk.; und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 129.)

<sup>2)</sup> Maly, diese Berichte X, 1850; Ann. Chem. Pharm. 1877, 189, 381.

kohol ausgekocht, um das gebildete Chlorammonium und etwa noch vorhandene Spuren überschüssigen Sulfoharnstoffs zu entfernen; die Ergebnisse waren aus:

0.2210 g Substanz 0.1056 g Wasser, entsprechend 5.30 pCt. Wasserstoff, und 0.4158 g Kohlensäure, entsprechend 51.31 pCt. Kohlenstoff; die Phenylsulfohydantoinsäure



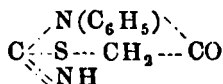
verlangt 4.76 pCt. Wasserstoff und 51.43 pCt. Kohlenstoff.

Da diese Säure in ihrer Darstellungsweise, ihren Eigenschaften und, wie wir weiter sehen werden, in ihren Derivaten sich eng an die von Maly erhaltene Sulfohydantoinsäure anschliesst, so würde für sie vielleicht die Bezeichnung Ortho-Phenylsulfohydantoinsäure zu empfehlen sein, zum Unterschiede von der Jäger'schen Phenylsulfohydantoinsäure, die wohl ihren ursprünglichen Namen Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure kaum beibehalten dürfte.

#### Ortho-Phenylsulfohydantoïn.

Durch Einwirkung von Säuren lassen sich von der Ortho-Phenylsulfohydantoinsäure zweierlei Derivate gewinnen, indem concentrirte oder wasserfreie Säuren einfach wasserentziehend, verdünnte zugleich substituierend auf die Imidgruppe wirken.

Wird die Säure mit Eisessig nur kurze Zeit gekocht und die Lösung dann neutralisirt, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit kleine, glänzende, nach dem Filtriren sich alabald schwach gelblich färbende Nadeln und Prismen ab, die bei 178° schmelzen; sie bilden ausserdem mit Natronlauge das schön krystallirende, leicht lösliche, für das aus Chloracetanilid und Sulfoharnstoff gewonnene Phenylsulfohydantoïn



charakteristische Natriumsalz, so dass die Identität beider ausser Zweifel erscheint <sup>1)</sup>.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, wenn die o-Phenylsulfohydantoinsäure mit concentrirtem wässerigen Ammoniak gekocht wurde; durch die Anwesenheit des überschüssigen Ammoniaks wurde der Austritt der NH-Gruppe aus dem Molekül und ihre Substitution durch Sauerstoff, selbst in wässriger Lösung, verhindert, und aus der

<sup>1)</sup> Die seiner Zeit über das Phenylsulfohydantoïn gemachten Angaben möchte ich noch dahin präcisiren, dass es auch in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist; sowohl das früher dargestellte, wie das neuerdings gewonnene Product wurden nach dieser Richtung geprüft.

neutral gemachten, erkalteten Lösung scheidet sich auch in diesem Falle das *o*-Phenylsulfohydantoin schön krystallinisch ab.

### Phenylsenfölglycolid.

Wendet man statt des Eisessigs verdünnte Salzsäure an und kocht solange, bis eine Probe auf dem Uhrglase Krystalle absetzt, so scheiden sich beim Erkalten lange, durchsichtige, farblose Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  besitzen und sich in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren und Alkalien lösen.

Die mit der Substanz ausgeführten Analysen ergaben:

aus 0.1824 g 0.0680 g Wasser, entsprechend 4.14 pCt. Wasserstoff, und 0.3760 g Kohlensäure, entsprechend 56.22 pCt. Kohlenstoff, und

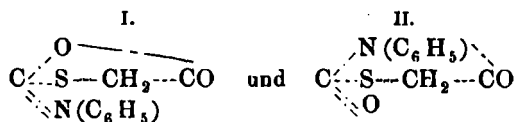
aus 0.2352 g bei 758 mm Barom. und  $21.0^{\circ}$  Temperatur ein Volumen von 15.00 ccm, entsprechend 7.53 pCt. Stickstoff,

d. h. die gefundenen Zahlen, sowie die Eigenschaften beweisen, dass die *o*-Phenylsulfohydantoinensäure in das zuerst von Lange <sup>1)</sup> aus Diphenylsulfohydantoin dargestellte Phenylsenfölglycolid übergegangen ist.

	Theorie	Versuch
C	55.96	56.22 —
H	3.63	4.14 —
N	7.25	— 7.53

Ebenso wie aus der Säure lässt es sich auch aus dem *o*-Phenylsulfohydantoin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure gewinnen.

Liebermann <sup>2)</sup> hatte sich bezüglich der Constitution desselben nach einigem Schwanken zwischen den beiden, bei seiner Entstehung aus Diphenylsulfohydantoin möglichen, Formeln

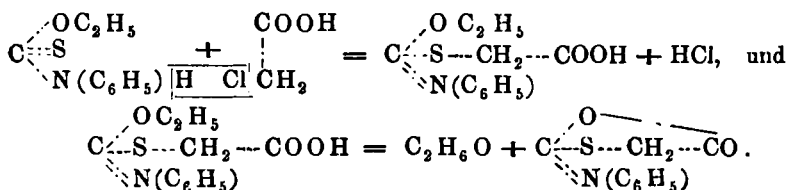


schliesslich definitiv für erstere entschieden, nachdem es ihm im Verein mit Voeltzkow <sup>3)</sup> gelungen war, das Lange'sche Spaltungsproduct auch aus Phenylsulfofuran und Chloressigsäure darzustellen. Die Bildung sollte in diesem Falle nach dem Schema erfolgt sein:

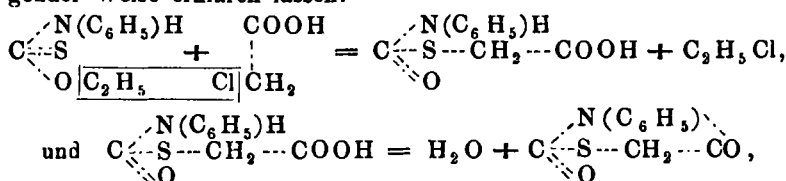
<sup>1)</sup> Lange, diese Berichte XII, 597.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XII, 1594.

<sup>3)</sup> Liebermann und Voeltzkow, diese Berichte XIII, 277 und Ann. Chem. Pharm. 1881, 207, 138.

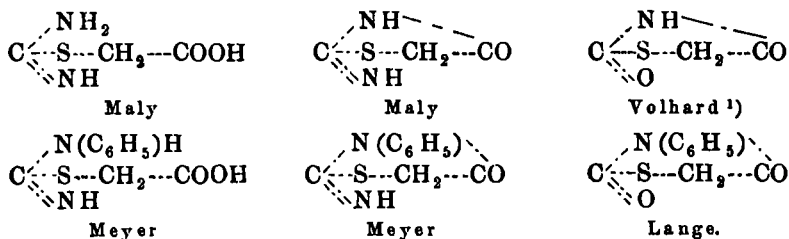


Gleichwohl muss in Anbetracht des Umstandes, dass auch die *o*-Phenylsulfohydantoinsäure und das *o*-Phenylsulfohydantoin sich in das Phenylsenfölglycolid überführen lassen, augenscheinlich auf die zweite der oben angegebenen Formeln zurückgegriffen werden, und die Bildung desselben aus dem Urethan würde sich vielleicht in folgender Weise erklären lassen:



in welchem Falle dann allerdings, da Chloräthyl unter den gebildeten Producten nicht nachgewiesen wurde, bei der mehrere Stunden lang anhaltenden erhöhten Temperatur (150—160°) das Wasser zersetzend auf dasselbe eingewirkt haben müsste.

Die einander entsprechenden Substanzen in der Sulfohydantoinsäure- und *o*-Phenylsulfohydantoinsäure-Reihe geben dann folgendes Bild:



Zum Schluss möchte ich noch darauf hinweisen, dass die Entstehung der Jäger'schen Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure (Phenylsulfohydantoinsäure) aus Rhodanammonium, Anilin und Chloressigsäure, nach den oben vor mir gemachten Angaben, also jedenfalls nicht auf die Einwirkung der Chloressigsäure auf zunächst sich bildenden Phenylsulfoharnstoff zurückzuführen ist, wie Liebermann <sup>2)</sup> an-

<sup>1)</sup> Volhard, Journal für pract. Chemie 1874 [2] IX, 7.

<sup>2)</sup> Liebermann, diese Berichte XII, 1491. — Ann. Chem. Pharm. 1881 207, 122, auch die Note.

nehmen zu dürfen glaubte. Hiergegen sprach von vornherein die verhältnissmässig nur langsam stattfindende Umwandlung des rhodanwasserstoffsäuren Anilins in Phenylsulfoharnstoff, während im Gegensatz hierzu die Jäger'sche Reaction sich in wenigen Minuten vollzieht, — zur endgiltigen Entscheidung der Frage habe ich jedoch ausserdem, — da bei den immerhin denkbaren Isomerieverhältnissen die Jäger'sche Säure sich von einem zweiten, in seinen physikalischen Eigenschaften ganz ähnlichen, in seinem chemischen Verhalten verschiedenen, aus Rhodananilin herstellbaren Phenylsulfoharnstoff hätte ableiten können, — auch auf letztere Methode gewonnenen Phenylsulfoharnstoff auf chloressigsaures Ammonium reagiren lassen: das gebildete Product bestand einzig und allein aus *o*-Phenylsulfohydantoinsäure.

### 312. C. Liebermann: Ueber die Umlagerung des $\beta$ -Naphtochinonanilids in $\alpha$ -Naphtochinonanilid.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

In einer Abhandlung über „Naphtochinone verschiedenen Ursprungs“<sup>1)</sup> (diese Berichte XIV, 1310) habe ich ein Anilid des  $\beta$ -Naphtochinons,  $C_{16}H_{11}NO_2$ , beschrieben, welches seitdem von Zincke und Wahl (ebendasselbst S. 1494) bestätigt worden ist.

Zincke und Wahl verfolgten die Verbindung etwas weiter und stellten die bemerkenswerthe Thatsache fest, dass diese Substanz durch Erhitzen mit Eisessig auf  $140^{\circ}$  oder durch längeres Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure sich in  $\alpha$ -Naphtochinonanilid umlagert, wobei gleichzeitig auch gewöhnliches Oxynaphtochinon entsteht. Diese Umlagerung hält Zincke für „höchst merkwürdig“ und sie kam ihm „sehr unerwartet“, es scheint ihm „danach sicher“, dass „die Isomerie der beiden Naphtochinone nicht auf eine verschiedene Stellung der Sauerstoffatome zurückgeführt werden kann“, vielmehr etwa Polymerie oder eine eigenthümliche, äthylenoxydartige Bindung des Sauerstoffs vorliege.

Die Annahme des Verhältnisses der einfachen Polymerie zwischen den beiden Naphtochinonen scheint mir jedoch schon dadurch ausgeschlossen, dass das  $\alpha$ -Naphtochinon, wie ich nachgewiesen habe, ein

<sup>1)</sup> Die Berechtigung seiner Kritik dieses Titels meiner Abhandlung kann ich Hrn. Groves (s. d. vorstehende Abhandlung p. 1658) nicht zugeben. Für mich handelte es sich in der oben genannten Abhandlung gerade um den Nachweis, dass man  $\beta$ -Naphtochinon (nicht Amidonaphtol) auf verschiedene Weise, namentlich bequem aus gewissen Handelsprodukten, beschaffen kann; zudem liegen auch die Beweise für die Identität der zugehörigen Amidonaphtole grossentheils beim Naphtochinon und dessen Umwandlungsprodukten.