Ueber die Entschwefelung der Schwefelharnstoff- Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid);

von

Peter Griess.

Vor einigen Monaten haben Rathke und Schäfer eine Abhandlung über die Einwirkung von Sulfocarbonylchlorid (CSCl_2) auf Amidobenzoësäure veröffentlicht.¹⁾ Sie erhielten bei dieser Reaction zwei verschiedene Verbindungen, nämlich 1) eine bisher noch nicht bekannte Säure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_5\text{NSO}_2$, welche sie als Senfölb-
Benzoësäure bezeichnen, und 2) eine Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, die sie unter dem Namen Schwefelharnstoff-Benzoësäure aufführen, und welche sie als identisch erachten mit dem von Merz und Weith durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure erhaltenen Dicarboxylsulfocarbanilid:

an, dass diese letztere Verbindung bei Behandlung mit Quecksilberoxyd ihren Schwefel gegen Sauerstoff austausche, und so eine neue Säure von der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ entstehe, welcher sie den Namen Harnstoff-Benzoësäure beilegen, und von der sie sagen, dass sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei und beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in farblosen krystallinischen Krusten zurückbleibe. Eine Säure von derselben Zusammensetzung wie diese Harnstoff-Benzoësäure, ist nun auch von mir schon vor längerer Zeit unter dem Namen Carboxamidobenzoësäure beschrieben worden.²⁾ Ich erhielt dieselbe aus der von mir ebenfalls beschriebenen Uramidobenzoësäure:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **169**, 101.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **3**, 812.

³⁾ Zeitschr. Chem. [2] **4**, 650.

$\text{C}_7\text{H}_5 \left(\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right) \text{O}_2$, durch einfaches Erhitzen der letzteren auf beiläufig 200°.

Die so von mir dargestellte Säure ist jedoch durch ganz verschiedene Eigenschaften ausgezeichnet. So ist dieselbe z. B. selbst in kochendem Wasser so gut wie vollkommen unlöslich, und nur wenn man ihre sehr stark verdünnte ammoniakalische Lösung in der Siedhitze mit einer Säure versetzt, wird sie in mikroskopischen Nadeln abgeschieden. Ohne dass ich mich durch den Versuch überzeugt hatte, hielt ich es dennoch für vollkommen zweifellos, dass diese nach meiner Methode erhaltene Säure auch durch Entschwefelung des Merz und Weith'schen Dicarboxylsulfocarbanilids entstehen müsse, weshalb mich die so durchaus verschiedenen Angaben von Rathke und Schäfer nicht wenig überraschten. Ich habe mich aus diesem Grunde veranlasst gefühlt, die Versuche dieser Forscher zu wiederholen, muss aber sofort bemerken, dass es mir niemals gelungen ist, die von ihnen beschriebenen Erscheinungen zu beobachten. Nach Rathke und Schäfer soll man ihre Säure erhalten, indem man die Schwefelharnstoff-Benzoësäure (Dicarboxylsulfocarbanilid), mit Wasser übergossen, 2 Stunden hindurch auf dem Wasserbade mit Quecksilberoxyd digerirt. Es soll sich dann Schwefelquecksilber bilden, die entstehende Harnstoff-Benzoësäure soll in Lösung gehen, und beim Verdampfen der letzteren in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleiben. Ich habe mich nun zunächst genau an diese Vorschrift gehalten, aber niemals gelang es mir, (und zwar einerlei ob ich rothes oder gelbes Quecksilberoxyd gebrauchte), eine irgendwie erhebliche Bildung von Schwefelquecksilber zu beobachten, ja selbst auch dann nicht, wenn ich das Digeriren halbe Tage lang fortsetzte. Wurde hernach die filtrirte Lösung eingedampft, so hinterblieb immer nur ein äusserst

geringer Rückstand, und von einer Säure mit den Eigenschaften, wie sie Rathke und Schäfer beschreiben, konnte auch keine Spnr beobachtet werden. In der That scheint es, als wenn unter diesen Umständen überhaupt gar keine Reaction statt fände. Anders jedoch gestalten sich die Erscheinungen, wenn man das in kochendem Wasser suspendirte Gemisch von Schwefelharnstoff-Benzoësäure und Quecksilberoxyd mit Kalilauge oder Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Es tritt dann sofort eine vollständige Entschwefelung ein, und filtrirt man hernach von dem entstandenen Schwefelquecksilber ab, und übersättigt man darauf das mit Wasser sehr verdünnte Filtrat kochend mit Salzsäure, so wird die gebildete schwefelfreie Säure sofort fast vollständig abgeschieden, als eine weisse, entweder ganz amorphe, oder aus mikroskopischen Nadelchen bestehende Masse. Durch vergleichende Versuche habe ich mich nun aufs vollständigste überzeugt, dass die so erhaltene Säure identisch ist mit der früher von mir, durch Erhitzen von Uramidbenzoësäure gewonnenen,

Carboxamidobenzoësäure: $\text{C}_7\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{c} \text{NH} \\ (\text{CO})'' \\ \text{NH} \end{array} \right\} \text{O}_2$. Fast ganz zum

Ueberfluss habe ich auch noch die Bariumsalze dieser beiden Säuren dargestellt und diese der Analyse unterworfen. Ich erhielt dieselben, indem ich die kochenden ammoniakalischen Lösungen der Säuren mit Chlorbarium versetzte, worauf sie sich beim Erkalten in weissen Blättchen von vollkommen gleichartigen Eigenschaften unterschieden.

- I. 0,248 Gr. des Bariumsalzes der Säure aus Schwefelharnstoff-Benzoësäure, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 130° = 0,028 Gr. Wasser.
- I. 0,215 Gr. desselben Salzes bei 130° getrocknet gaben 0,116 Gr. schwefelsaures Barium.
- II. 0,401 Grm. des Bariumsalzes der Carboxamidbenzoësäure aus Uramidbenzoësäure, zwischen Fliesspapier getrocknet, verloren bei 130° = 0,045 Grm. Wasser.
- II. 0,356 des Bariumsalzes derselben Säure bei 130° getrocknet gaben 0,191 Grm. schwefels. Barium.

Berechnet		Gefunden	
		I	II
$C_{15}H_{10}N_2O_5$	298	—	—
Ba	137	31,50	31,72
	<hr/> 435		31,55
3 H_2O	54	11,05	11,52
	<hr/> 489		

Was die Gleichung anbelangt, nach welcher die Carboxamidobenzoësäure aus Schwefelharnstoff-Benzoesäure entsteht, so ist diese einfach folgende:

Ich finde es nöthig zu bemerken, dass die zu meinen Versuchen dienende Schwefelharnstoff-Benzoesäure nach Merz und Weith, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidobenzoësäure, dargestellt wurde. Rathke und Schäfer haben es leider unterlassen anzuführen, ob sie sich derselben Säure auch zu ihren Versuchen bedienten oder ob sie dazu nach ihrem Verfahren erhaltene gebrauchten.¹⁾ Ganz gewiss haben sie dieses nicht für nöthig gefunden, weil sie die nach beiden Methoden erhaltenen Verbindungen als identisch betrachten, eine Anschauungsweise, welcher auch ich beizupflichten geneigt bin. Immerhin aber wäre es möglich, dass dennoch hier ein Isomerie-Fall vorläge, da ich mir ausserdem die von den

¹⁾ Ueberhaupt haben sich diese Forscher in ihrer Abhandlung doch wohl etwas allzu knapp gefasst. So beschränkt sich z. B. Alles, was sie über die von ihnen entdeckte Harnstoff-Benzoesäure anführen, auf die bereits citirten zwei Bemerkungen, „dass sie in Wasser ziemlich schwer löslich sei, und bei dessen Verdunstung in farblosen krystallinischen Krusten hinterbleibe.“ Salze derselben erwähnen sie gar nicht. Allerdings haben sie dann auch eine Analyse angeführt, allein da deren Resultate mit den berechneten Werthen nur unvollkommen übereinstimmen, so möchte dieselbe doch wohl weniger beweisend sein, als zu wünschen wäre.

meinigen so ganz verschiedenen Beobachtungen dieser Chemiker, durchaus nicht zu erklären wüsste. Es würde mir eine grosse Genugthuung, und sicher im Interesse der Wissenschaft sein, wenn sich Rathke und Schäfer durch diese Mittheilung veranlasst fühlen sollten, die berührten Widersprüche aufzuklären.

Bekanntlich hat Prof. Hofmann schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht,¹⁾ dass der Prozess der

Entschwefelung des Sulfocarbanilids $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{NH} \\ (\text{CS})'' \\ \text{NH} \end{matrix} \right\}$ durch

Bleioxyd oder Quecksilberoxyd, in ganz verschiedener Weise verläuft, jenachdem dabei zu gleicher Zeit Ammoniak zugegen ist oder nicht. Er versinnlicht dieses durch folgende Gleichungen:

Ganz dieselbe Verschiedenheit zeigt sich auch, wie zu erwarten stand, bei der Entschwefelung der Schwefelharnstoff-Benzoësäure. Um diese letztere Verbindung vermittelst Quecksilberoxyd in Carboxamidobenzoësäure überzuführen, muss man, nach dem Obigen, das Gemisch der beiden Körper, in kochendem Wasser suspendirt, mit Kalilauge alkalisch machen. Benutzt man jedoch hierzu anstatt der Kalilauge Ammoniak, so wird auch keine Spur von Carboxamidobenzoësäure gebildet, sondern die stattfindende Umsetzung findet vollständig im Sinne der folgenden Gleichung statt:

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 2, 465.

Um die so gebildete Verbindung $C_{15}H_{13}N_3O_4$ abzuscheiden, muss man die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure im Ueberschuss versetzen; sie fällt dann als ein weisser, etwas gallertartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach in sehr kleine Nadelchen umwandelt. Mineralsäuren lösen dieselbe unter Bildung von Doppelverbindungen, und ebenso ist sie fähig, Metallsalze zu bilden, durch welches Verhalten sie sich also als Amidosäure charakterisirt. Uebrigens konnte ich mich leicht überzeugen, dass auch diese Verbindung nicht neu ist. Ich fand dieselbe nämlich in jeder Beziehung übereinstimmend mit der schon vor mehreren Jahren von mir kurz beschriebenen¹⁾ Säure von gleicher Zusammensetzung, welche neben zwei anderen Körpern bei der Einwirkung von Cyangas auf eine alkoholische Lösung von Amido-benzoösäure entsteht. Die Bildung dieser Säure aus Schwefelharnstoff-Benzoösäure möchte insofern von Interesse sein, als dadurch der Beweis geliefert wird, dass derselben eine ähnliche Constitution zukommt, als dem Diphenylguanidin. Aus diesem Grunde habe ich es auch für zweckmässig gefunden, sie mit dem Namen Dibenzguanidinsäure zu belegen. Ihre Beziehung zum Diphenylguanidin ist aus folgenden rationellen Formeln ersichtlich;

Es ist meine Absicht, auf die zuletzt beschriebene Umsetzung der Schwefelharnstoff-Benzoösäure später noch einmal ausführlicher zurückzukommen, und ich unterlasse es deshalb, die bezüglichen analytischen Resultate schon jetzt mitzutheilen.

¹⁾ Zeitschr. Chem. 1867, 533.