

sind. Ich unterlasse es, mehrfache Analysen, welche ich von der Substanz gemacht habe, anzuführen, da sie eine einfache Interpretation nicht gestatten.

123. Andreas Arzruni aus Armenien: Beitrag zur Geschichte des geschwefelten Harnstoffs.

(Aus dem Berl. Univ. Lab. LXXIX. vorgetr. v. Hrn. A. W. Hofmann.)

Seit die Chemiker in dem Carbanilid mit dem ersten substituirten Harnstoffe, in dem Sulfocarbanilid mit dem ersten geschwefelten Harnstoff bekannt geworden sind, hat die Gruppe der Harnstoffe auf allen Gebieten der organischen Chemie umfassende Vertretung gefunden. An den Phenylharnstoff schlossen sich die zahlreichen von den Cyansäureäthern sich ableitenden Harnstoffe der Methyl- und Aethylreihe an, denen sich die später entdeckten Säureradiale enthaltenden Harnstoffe anreichten. Von den mannichfachen aus den Senfölen hervorgegangenen geschwefelten Harnstoffen, welche Alkoholgruppen enthalten, hat die Gesellschaft in letzter Zeit zum öfteren Kenntniss genommen.

Geschwefelter Harnstoffe, in welche Säureradiale eingeführt sind, welche also neben dem Schwefel auch noch Sauerstoff enthalten, sind bis jetzt erst zwei bekannt geworden. Jedermann weiss, mit welcher Leichtigkeit die Senföle die Ammoniak fixiren, um geschwefelte Harnstoffe zu liefern. Durch Vereinigung des Phenylsenföls mit Amidobenzoessäure hat man einen Sulfoharnstoff dargestellt, welcher die Phenylgruppe und das Säureradical Oxybenzoyl enthält. Sulfoharnstoffe entstehen ferner durch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Ammoniak; mit Schwefelkohlenstoff behandelt geht die Amidobenzoessäure in einen Sulfoharnstoff über, in welchem zwei Wasserstoffatome durch zwei Oxybenzylgruppen ersetzt sind.

Aehnliche Körper mussten sich auf dem Wege erhalten lassen, dessen man sich zur Darstellung des normalen Sulfoharnstoffs bedient, d. h. aus den sulfocyansauren Salzen der Säuregruppen enthaltenden Monamine.

Ich habe versucht, aus der Amidobenzoessäure auf diese Weise einen Sulfoharnstoff zu gewinnen.

Die Amidobenzoessäure zeigt bekanntlich stärkeren Säuren gegenüber entschieden basische Eigenschaften. Der Gedanke lag nahe, das Sulfocyanat der Amidobenzoessäure darzustellen und dasselbe durch Atomwanderung im Molecule sich in einen geschwefelten Harnstoff umbilden zu lassen. Da Hr. Menshutkin^{*)} aus dem Cyanat der Amidobenzoessäure bereits einen sauerstoffhaltigen Harnstoff gewonnen hat,

^{*)} Menshutkin, Zeitschr. f. Chem. 1868. 275.

welcher unter dem Namen Oxybenzuraminsäure beschrieben worden ist, so konnte die Umwandlung des Sulfocyanats kaum bezweifelt werden.

Der Versuch hat gezeigt, dass die angestrebte Verbindung sich mit der allergrössten Leichtigkeit bildet.

Zu ihrer Darstellung wird schwefelsaure Amidobenzoessäure in einer Schale auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ungenügender Menge Wassers übergossen und die Flüssigkeit alsdann mit der äquivalenten Menge Sulfocyankalium (in Krystallen) versetzt. Alsbald erfolgt vollkommene Lösung, indem leichtlösliches Sulfocyanat der Amidobenzoessäure entsteht. In der That musste die Flüssigkeit sehr stark eingedampft werden, ehe eine krystallinische Ausscheidung begann, welche überdiess zunächst vorzugsweise aus Kaliumsulfat bestand. Die auf dem Wasserbade zur Trockne gebrachte Substanz wurde nunmehr mit Alkohol ausgezogen, welcher das Sulfocyanat (mittelst der Eisenreaction alsbald nachweisbar) auflöste. Die Lösung wurde, um Spuren von Kaliumcyanat, welche mit in Lösung gegangen sein konnten, von Neuem zur Trockne verdampft und nochmals mit Alkohol behandelt. Aber schon hatte sich die Umwandlung vollzogen. Die trockene Substanz löste sich kaum mehr in Alkohol auf. Auch in kaltem Wasser war sie schwer löslich geworden, aus siedendem Wasser dagegen konnte sie mit der allergrössten Leichtigkeit umkrystallisirt werden. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren war der Körper vollkommen rein; er stellte jetzt kleine harte Krystalle dar, von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Die Lösung in Wasser zeigte auf Zusatz einer Eisenchloridlösung, dass keine Spur eines Sulfocyanats mehr zugegen war.

Für die Analyse wurde der Körper im Wasserbade getrocknet. Sie ergab Resultate, welche unzweifelhaft darthun, dass die Krystalle die erwartete Zusammensetzung



besitzen, wie sich aus folgender Zusammenstellung der theoretischen und experimentalen Werthe ergibt:

	Theorie.		Versuch.
C ₈	96	48,98	49,05
H ₈	8	4,08	4,11
N ₂	28	14,28	15,14*)
O ₂	32	16,33	—
S	32	16,33	16,46
	<u>196</u>	<u>100,00</u>	

Wollte man den neuen Körper benennen, so müsste man ihm den Namen Monoxybenzoylsulfoharnstoff geben.

Der neue Harnstoff ist in der Kälte sowohl im Wasser als auch

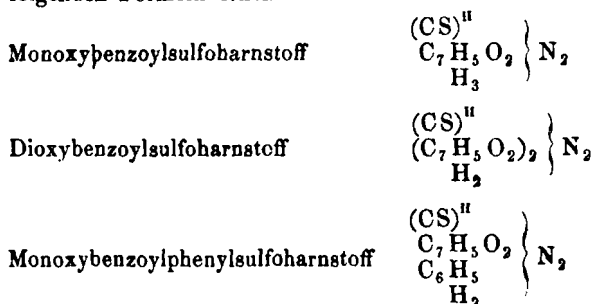
*) Die Stickstoffbestimmung ist nach der volumetrischen Methode ausgeführt worden.

im Alkohol fast unlöslich; in der Siedehitze lösen ihn beide Lösungsmittel, Wasser zumal mit Leichtigkeit. Die Lösungen krystallisiren beim Erkalten. In Aether, kalt sowohl als warm, ist er nur spurenweise löslich. In der heissen wässerigen Lösung entstehen durch Barium- und Calciumchlorid, durch Silber- und Bleinitrat weisse Niederschläge. Eisenchlorid bewirkt einen schönen braunrothen Niederschlag.

Beim Erwärmen für sich spaltet sich aus dem Körper Schwefelwasserstoff ab, indem vermuthlich eine Verbindung $C_8H_6N_2O_2$, vielleicht die von Hrn. Menshutkin*) unter dem Namen Oxybenzoylharnstoff beschrieben, entsteht.

Durch Silbernitrat und Bleinitrat in Gegenwart von Alkalien wird der Sulfoharnstoff unter Bildung von Schwefelmetall entschwefelt, ebenso durch Silberoxyd und Quecksilberoxyd auch ohne Mitthilfe von Alkalien. Wahrscheinlich entsteht in diesem Falle der sauerstoffhaltige Harnstoff der Oxybenzoesäure.

Der neue säureradicalhaltige Sulfoharnstoff, den ich beschrieben habe, steht mit den beiden bereits bekannten in näherer Beziehung, wie aus folgenden Formeln erhellt:



Correspondenzen.

124. V von Richter aus St. Petersburg, den $\frac{26. \text{ März}}{7. \text{ April}}$

Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 4./16. März.

Hr. Sabanejeff hat die Einwirkung von Wasser auf Antimonchlorür näher untersucht. 1 Molecül $SbCl^3$ löst sich ohne Veränderung in $1\frac{1}{2}$ —2 Molecülen Wasser; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich $SbCl^3$ unverändert aus. Grössere Mengen Wasser bewirken Zersetzung. Die verschiedene Zusammensetzung der erhaltenen Niederschläge glaubte Hr. Sabanejeff darin begründet, dass die Oxychloride

*) Menshutkin, Zeitschr. f. Chem. 1869. 52.