

als das letztere, krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, wird durch Ammoniak zersetzt und schmilzt bei 197—199° C.

Wir enthalten uns vor der Hand, aus den gegebenen Daten eine Ansicht über die Natur des Amarins zu entwickeln und behalten uns die für die ausführliche Beschreibung unserer fortgesetzten Untersuchungen vor. Nur das Eine scheint uns noch besonders erwähnenswerth, dass Amarin gegen Oxalsäureäther entschieden nicht die Eigenschaften eines secundären Amarins, also einer Imidoverbindung, entwickelt. Beim Erhitzen der gemischten Substanzen auf dem Wasserbade findet wenigstens keine Reaktion statt und erst, wenn man tagelang das Erhitzen fortsetzt, entstehen Spuren eines neuen Körpers, der aber nichts anderes als oxalsaures Amarin ist. Erhitzt man das Gemisch höher, etwa bis zum Siedepunkt des Oxaläthers, so tritt Umsetzung ein, in Folge deren — jedenfalls veranlasst<sup>1)</sup> durch eine theilweise Zersetzung des Amarins — Oxamid, oxalsaures Amarin, oxalsaures Lophin und Lophin entstehen und Alkohol abdestillirt.

Ueber Untersuchungen, die wir in der gleichen Richtung mit Lophin angestellt haben, hoffen wir in Bälde ebenfalls Näheres mittheilen zu können.

Freiburg i./B., Juli 1880.

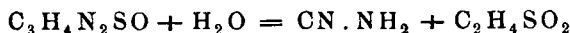
### 350. Rudolf Andreasch: Eine neue Synthese des Sulphydantoins.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In einer früheren Abhandlung<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass sich Sulphydantoin beim Kochen mit Basen gemäss der Gleichung:



in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und Thioglycolsäure spaltet.

Diese Zersetzung und die grosse Additionsfähigkeit des Cyanamides liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass man durch Zusammenbringen von Cyanamid und Thioglycolsäure unter passenden Bedingungen eine Vereinigung beider Körper erzielen könne.

<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise wird sich wohl auch die Reaktion stellen, welche Amarin bei sehr lange anhaltendem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff zeigt und bei welcher mehrere, zum Theil recht hübsch krystallisirende Verbindungen gebildet werden.

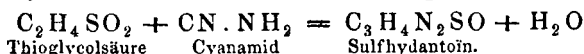
<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 1385.

Es wurde 1 Aequivalent Cyanamid mit 2 Aequivalenten reiner nach Claesson's Angabe<sup>1)</sup> aus Chloressigsäure und Kaliumsulfhydrat dargestellter Thioglycolsäure in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Das Cyanamid löste sich bald auf, und unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung trat eine Vereinigung beider Körper ein. Der theilweise erstarrte Rückstand musste, falls sich Sulfhydatoïn gebildet hatte, dieses als thioglycolsäures Salz enthalten; er wurde deshalb in Wasser gelöst und vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden, der abgepresst und umkrystallisirt wurde; durch erneutes Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure wurden endlich centimeterlange Nadeln erhalten, die sich in allen Eigenschaften mit dem aus Chloressigsäure und Thioharnstoff erhaltenen Sulfhydatoïn identisch erwiesen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

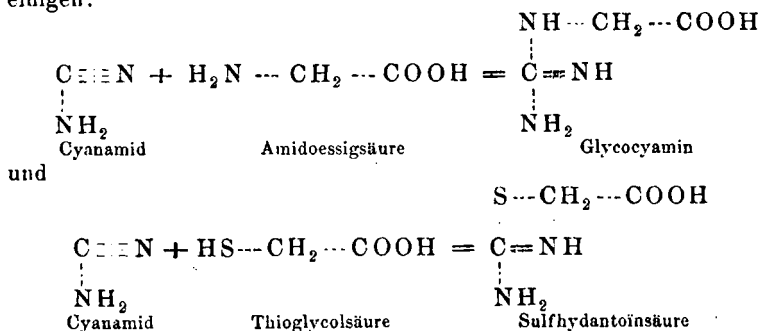
	Berechnet für $C_3H_4N_2SO$	Gefunden
N	24.14 pCt.	23.95 pCt.

Die Synthese vollzieht sich also nach folgender Gleichung:



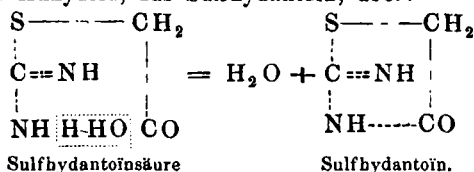
Es ist übrigens gar nicht nöthig das Cyanamid in festem Zustande anzuwenden, sondern es genügt eine wässrige Cyanamidlösung mit Thioglycolsäure zu versetzen und einzudampfen. Aus dem Rückstande wird das Sulfhydatoïn durch Fällen mit Ammoniak u. s. w., wie oben, erhalten.

Die Addition dieser beiden Körper dürfte wohl in ganz gleicher Weise zu erklären sein, wie die Vereinigung des Cyanamides mit Ammoniak, Amidoessigsäure u. s. w., nämlich so, dass das Wasserstoffatom der SH-(beziehungsweise  $NH_2$ -)Gruppe seinen Platz wechselt und die freiwerdenden Valenzen der Reste beider Körper sich vereinigen:

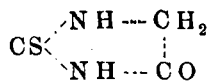


<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 115.

Die zuerst entstehende Sulphydantoinsäure geht aber unter Wasser-  
austritt in ihr Anhydrid, das Sulphydantoïn, über:



Die gleiche Formel haben Liebermann und Lange <sup>1)</sup> auf Grund meiner früheren Versuche über die Spaltung des Sulphydantoïns und auf Grund der von ihnen am Diphenylsulphydantoïn beobachteten und analog verlaufenden Zersetzung vorgeschlagen, entgegen der bisher allgemein üblichen Formel, nach welcher das Sulphydantoïn



geschrieben wurde. Auch ich glaubte früher von dieser Formel ausgehen zu müssen und suchte deshalb das Auftreten von Thioglycol säure durch secundäre Processe zu erklären. Jetzt, nachdem es mir gelungen ist auch umgekehrt aus den Zersetzungsprodukten das Sulphydantoïn wieder zusammenzusetzen, erscheint in der That die von Liebermann vorgeschlagene Formel sicher begründet zu sein.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mit der beschriebenen Synthese wohl ein allgemeiner Weg zur Darstellung von Sulphydantoïnen aus Thiosäuren gefunden sein dürfte.

### 351. Rudolf Andreasch: Ein neues Derivat des Sulphydantoïns, die Carbamidsulfonessigsäure.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung vom 22. April 1880 vorgelegten Abhandlung.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Ueberschichtet man je 5 g reinen Sulphydantoïns, das man in Krystallen verwenden muss, in einem hohen Becherglase mit 50 ccm Salzsäure von 1.08 Dichte, trägt etwa ein fünftel von 4.2 g feingepulverten, chloresäuren Kalis ein und erwärmt nun ganz schwach über dem Drahtnetze, so erfolgt eine rasche Einwirkung, die man durch fleissiges Umschütteln begünstigt; hat die Einwirkung aufgehört, so trägt man eine zweite Partie der abgewogenen Menge des chlor-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1588.