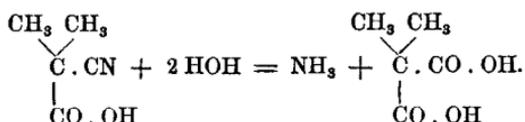


XIX. Ueber einige Cyanderivate des Acetons;

von Dr. *Friedrich Urech*.

Unter den möglichen zweibasischen, der Brenzweinsäure isomeren Säuren $C_5H_8O_4$ *) fehlen, nachdem von *Wislicenus* zuerst die Aethylmalonsäure dargestellt worden ist, noch zwei: die Trimethylendicarbonsäure und die Dimethylmalonsäure. Letztere sollte sich aus der α -Bromisobuttersäure durch Umwandlung mit Cyankalium und Kochen der α -Cyanisobuttersäure mit Alkalien oder Säuren darstellen lassen :



Herr Professor *Wislicenus*, welcher mir diesen Theil seiner „synthetischen Untersuchungen über die Säuren $C_nH_{2n}(CO \cdot OH)_2$ **) übertrug, rieth mir an, dabei von der Acetonsäure auszugehen, dieselbe durch Bromwasserstoff zunächst in α -Bromisobuttersäure überzuführen und auf diesem Wege zu dem nöthigen Ausgangsmateriale zu gelangen.

Nach den kritischen Untersuchungen *Morkownikoff's* ***) entsteht ein und dieselbe Säure

1) nach *Städeler* †) durch Behandlung von Aceton mit wässeriger Blausäure und Salzsäure — *Acetonsäure*;

2) nach *Frankland* und *Duppa* ††) bei Zersetzung des Einwirkungsproductes von Zinkmethyl auf Oxalsäure-Methyläther durch Wasser — *Dimethoxalsäure*;

*) Diese Annalen **149**, 219.

) Daselbst **149, 215.

***) Daselbst **146**, 339.

†) Daselbst **111**, 320.

††) Daselbst **123**, 90.

3. nach Morkownikoff*) durch Kochen der gebromten Isobuttersäure mit Barytwasser — *Oxyisobuttersäure*.

Die Städeler'sche, von Morkownikoff**) zur Erzielung größerer Ausbeute verbesserte Methode ist ohne Zweifel die wenigst kostspielige und deshalb zur Bereitung größerer Mengen der Säure wohl geeignetste. Immerhin ist sie noch mit einigen Uebelständen behaftet, welche vor allem in der großen Verdünnung der Ingredienzien mit Wasser ihren Grund haben. Nicht nur wird dadurch das Ausschütteln der Acetonsäure mit Aether wesentlich erschwert, sondern ein großer Theil des Acetons und der Blausäure entgehen der gegenseitigen Bindung zu dem intermediären *Acetoncyanhydrin*, letztere wird durch die Salzsäure in großem Betrage in Ameisensäure übergeführt und das unveränderte Aceton geht verloren.

Herr Professor Wislicenus forderte mich daher zur Anstellung einiger vorausgehender Versuche behufs Auffindung einer zweckmäßigeren Acetonsäurebereitung auf. Bei ihrer Verfolgung wurden mehrere bis dahin nicht bekannte Cyanderivate des Acetons entdeckt, deren Bearbeitung sich, unter zeitweiliger Verschiebung der ursprünglich gestellten Aufgabe, zunächst empfahl.

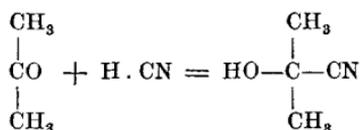
1) Ueber die Einwirkung wasserfreier Blausäure auf reines Aceton.

Beim Einleiten der Dämpfe völlig entwässerter Blausäure in reines Aceton werden dieselben unter starker Erwärmung absorbirt, so dafs gut gekühlt werden mufs. Ueberläßt man das Gemenge einige Zeit sich selbst und destillirt dann, so steigt das Thermometer bald auf 120°, bei welcher Tem-

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 502.

**) Diese Annalen 146, 340.

peratur der größte Theil übergeht. Eine Stickstoffbestimmung dieses nach Aceton und Blausäure riechenden Destillates ergab einige Procente weniger als die Formel eines durch Anlagerung von Cyanwasserstoff an Aceton nach der Gleichung



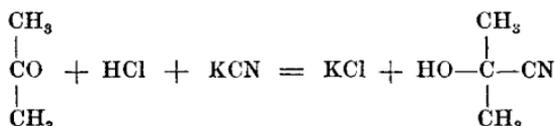
entstehenden *Acetoncyanhydrins* fordert. Wenn auch, wie der oberhalb der Kochtemperaturen der Ingredienzien liegende Siedepunkt unbedingt darthut, eine Verbindung beider stattgefunden hat, so ist dieselbe zunächst nur eine sehr lose, denn bei Zusatz von wässriger Silbernitratlösung tritt unter Abscheidung alles Cyans als Cyansilber und Rückbildung von Aceton völlige Spaltung ein. An offener Luft verdunstet die ganze Flüssigkeit, ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen, in ziemlich kurzer Zeit. Das ganze Verhalten des Absorptionsproductes, namentlich auch bei der Destillation, stellt dasselbe zu den leicht dissociirbaren Verbindungen.

Eine festere Vereinigung von Aceton und Blausäure tritt theilweise bei monatelangem Zusammenstehen und mehrstündigem Erhitzen des Absorptionsproductes in zugeschmolzenen Glasröhren auf 100° ein. Läßt man die noch unverändert gebliebenen Ingredienzien an freier Luft oder im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so hinterbleibt eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit, welche beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben Ammonsalz Acetonsäure liefert. Wird das Erhitzen im Glasrohre tagelang fortgesetzt, so scheiden sich schwarzbraune zähe Massen aus, welche nicht mehr in Acetonsäure übergeführt werden können, obschon sie beim Kochen mit Alkali Ammoniak entwickeln. Ein gleichzeitig beobachteter farbloser, leicht sublimirender, aus seiner wässrigen Lösung in leicht verwitternden Krystallen anschiefsen-

der Körper konnte wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden.

2) Einwirkung nascirender Blausäure auf Aceton.

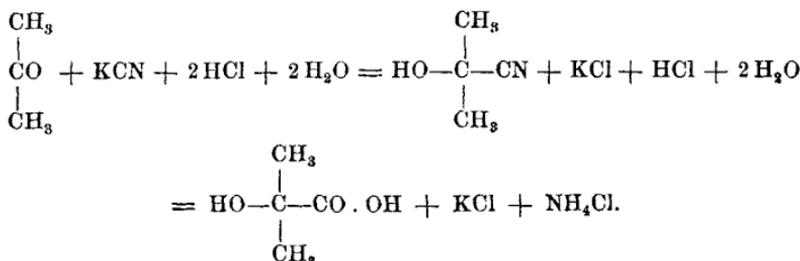
Da auch der letzt angeführte Weg in Bezug auf Ausbeute und Reinheit der Producte nicht zu wirklich befriedigenden Resultaten führte, so wurde der Versuch gemacht, die Elemente der Blausäure im status nascens auf Aceton einwirken zu lassen. Es war nämlich vorauszusehen, dafs bei der Zersetzung von Cyankalium durch Salzsäure bei Gegenwart von Aceton, das von dem, an Kalium übertretenden, Chlor sich trennende Wasserstoffatom an den Sauerstoff des Acetons angelagert und der nascirende Cyancomplex mit seiner Kohlenstoffvalenz an die freigewordene Valenz des mittleren Aceton-Kohlenstoffatoms gebunden werden konnte.



Es wurde zu diesem Zwecke zunächst gepulvertes reines feuchtes Cyankalium mit Aceton überschichtet und gemengt und ein langsamer Strom von Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach vollkommener Zersetzung des Cyankaliums wurde die braun gefärbte Masse auf ein Filter geworfen und nach dem Abtropfen der Flüssigkeit der Rückstand mit etwas Aether ausgewaschen. Letzterer wurde verdunstet, die gesammten flüssigen Producte mit Wasser aufgenommen und die stark saure Lösung mit Zinkcarbonat kochend gesättigt. Beim Erkalten der heifs filtrirten Lösungen schieden sich ziemlich reichliche Krystallisationen eines schwer löslichen Zinksalzes ab, welches sich genau wie Zinkacetonat verhielt. Wurde die heifs gesättigte wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so gab die stark saure Flüssigkeit an

Aether eine krystallinische Säure ab, welche sich nach ihrem ganzen Verhalten als Acetonsäure auswies.

Zweckmäßiger noch als durch Chlorwasserstoffgas läßt sich die Umsetzung des Cyankalium-Acetongemenges durch rauchende wässerige Salzsäure ausführen. Dieselbe muß sehr langsam hinzugesetzt werden und zwar, zur directen Darstellung von Acetonsäure, in einer Menge von zwei Moleculen auf ein Molecul Cyankalium :



Der Zusatz der Salzsäure geschieht am Besten durch einen mit Glashahn versehenen, unten zu einer capillaren Spitze ausgezogenen Röhrentrichter, durch welchen das Einfließen vollkommen regulirt werden kann. In der Minute dürfen nur wenige Tropfen der Säure zu dem Gemisch hinzutreten. Letzteres wird dabei gut umgeschüttelt. Nach vollendeter Einwirkung wird die Masse einige Zeit im Wasserbade erhitzt, zum Abtropfen auf einen Trichter geschüttet und der Rückstand mit Aether nachgewaschen. Die gut durchschüttelten Filtrate theilen sich in zwei Schichten, von welchen die obere, ätherische beim Verdunsten einen stark sauren, an der Luft allmählig vollkommen in krystallinische Acetonsäure übergehenden Syrup hinterläßt. Die Ausbeute fällt sehr reichlich aus.

Diacetoncyanhydrin. — Um zu dem Zwischenproducte, der Verbindung von Aceton mit den Elementen der Blausäure zu gelangen, wurde die eben besprochene Methode dahin abgeändert, daß auf ein Molecul Cyankalium nur ein Molecul Salzsäure kommt. Der Aetherauszug des Productgemisches

hinterließ direct einen krystallinischen Rückstand, welcher nach dem Abpressen nicht sauer reagirte. Durch langsame Sublimation gelingt es leicht, den Körper in reinem Zustande zu erhalten.

Die damit angestellten Analysen ergaben folgende Zahlen :

- I. 0,1885 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer 0,4030 CO_2 = 0,109909 C. Die Wasserstoffbestimmung mißglückte.
- II. 0,1740 Grm. lieferten 0,1435 H_2O = 0,015944 H und 0,3680 CO_2 = 0,100364 C.
- III. 0,1871 Grm. gaben 0,1535 H_2O = 0,017056 H und 0,4029 CO_2 = 0,109882 C.
- IV. 0,4060 Grm. lieferten beim Erhitzen mit Natronkalk 0,6150 Platinsalmiak = 0,038523 N.
- V. 0,3080 Grm., im zugeschmolzenen Glasrohre mit Salzsäure einige Stunden auf 100° erhitzt und mit Platinchlorid in gewöhnlicher Weise behandelt, lieferten 0,2175 Platin = 0,030758 N.

Diese Ergebnisse führen zu der Formel $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$:

	Berechnet		Gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_7	84	58,74	58,30	57,69	58,73	—	—
H_{13}	13	9,09	—	9,16	9,12	—	—
N	14	9,79	—	—	—	9,49	9,99
O_2	32	22,38	—	—	—	—	—
	143	100,00,					

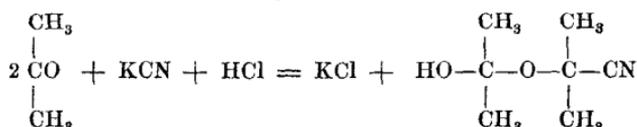
Mit Salzsäure zusammengebracht, setzt sich der neue Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Chlorammonium, Aceton und Acetonsäure um ; schneller findet diese Zersetzung beim Erhitzen statt. Sämmtliche Spaltungsproducte konnten nachgewiesen werden, als 6 Grm. der Substanz mit etwas mehr als einem Molecule Chlorwasserstoff in Form wässriger Salzsäure aus einem kleinen Retörtchen abdestillirt wurden. Das noch Salzsäure und Wasser enthaltende Destillat wurde über gebranntem Kalk aufgefangen, einige Zeit mit diesem zusammen stehen gelassen, dann von Neuem destillirt.

Der Siedepunkt war der des Acetons (56°), ebenso der Geruch. Beim Schütteln des Destillates mit saurem schwefligsaurem Natrium schied sich unter Erwärmung die charakteristische Natriumsulfidverbindung ab.

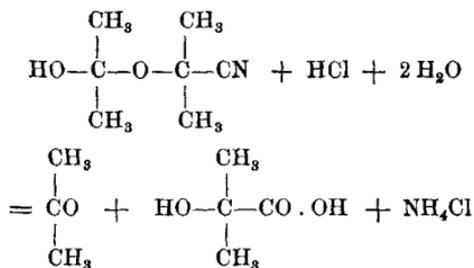
Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon durch die eine Stickstoffbestimmung (V.) dargethan wird, Chlorammonium. Er wurde, mit einer genügenden Wassermenge vermischt, durch Kochen mit Zinkcarbonat neutralisirt. Aus der siedend filtrirten Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein schwer lösliches Zinksalz aus,

von welchem 0,0815 Grm. bei 100° getrockneter Substanz beim Verbrennen 0,0245 Zinkoxyd = 0,019600 oder 24,04 pC. Zink hinterließen. Die Formel des acetonsauren Zinks verlangt 24,00 pC. Metall.

Elementaranalyse und Zersetzung durch wässrige Säuren charakterisiren den neuen Körper als ein *Diacetoncyanhydrin*, welches nach der Gleichung



entsteht und bei Einwirkung der Salzsäure entsprechend dem Ausdrücke



zersetzt wird.

Das *Diacetoncyanhydrin* ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in dicken glasglänzenden wasserfreien Prismen. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden, da er sich bei

wiederholtem Umschmelzen im Kapillarröhrchen von 135 auf 152° erhöhte, ob in Folge ursprünglich noch vorhandenen hygroscopischen Wassers, oder durch intramoleculare Veränderungen bedingt, konnte nicht festgestellt werden. In offenem Gefäße erhitzt, verflüchtigt es sich schon unterhalb der Schmelztemperatur und sublimirt in zarten, langen farblosen Nadeln. Mit Wasser destillirt, geht es mit den Dämpfen des letzteren über.

Diacetonycyanhydrin-Chlorcalcium. — Bei der oben erwähnten Spaltung von circa 6 Grm. des Diacetonycyanhydrins durch Erhitzen mit Salzsäure wurde nach dem Abdestilliren des Acetons von dem zur Entsäuerung und Entwässerung angewendeten gebrannten Kalke bei letzterem eine organische, Stickstoff, Calcium und Chlor enthaltende Verbindung entdeckt, welche aus absolutem Alkohol in prismatischen Krystallen anschofs.

Eine Calcium- und Chlorbestimmung lieferte 14,31 pC. Metall und 24,7 pC. Chlor, Zahlen, welche dem Verhältnifs CaCl_2 entsprechen. Leider wurde der Körper in allzugeringer Menge für eine vollkommene Analyse erhalten. Die angegebenen Procentzahlen würden etwa für eine Verbindung von CaCl_2 mit zwei Moleculen Monacetonycyanhydrin, $\text{CaCl}_2 + 2 \text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$, passen ($\text{Cl} = 25,27$, $\text{Ca} = 14,23$ pC.).

Ein Versuch, diese Substanz auf einem anderen Wege zu erhalten, hatte einen gewissen Erfolg, führte jedoch zu einer anderen Verbindung. Als ich nämlich den concentrirten Aetherauszug des rohen Einwirkungsproductes von Salzsäure auf das Cyankalium-Acetongemisch zur Entwässerung mit gepulvertem und geschmolzenem Chlorcalcium schüttelte und nach einiger Zeit abfiltrirte, setzten sich beim Stehen der Flüssigkeit an der Luft grofse Krystalle ab, welche ebenfalls Calcium, Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff enthielten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden sie gereinigt und alsdann analysirt.

0,3190 Grm. lieferten beim Glühen mit Natronkalk 0,1855 Platinsalmiak = 0,01166 Stickstoff.

0,4910 Grm. verloren beim Trocknen bei 100° C. zunächst 0,1000 H₂O. Sie wurden darauf in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat ausgefällt. Es wurden 0,4200 Chlorsilber, entsprechend einem Chlorgehalte von 0,103902 Grm. oder 21,16 pC. erhalten. Nach Entsilberung des Filtrates wurde das Calcium in gewöhnlicher Weise als Oxalat abgeschieden und als Carbonat gewogen. Es ergaben sich 0,1463 Grm. CaCO₃ = 0,058520 Ca oder 11,92 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel C₇H₁₃NO₂ + CaCl₂ + 5 H₂O, also einem krystallisirten Chlorcalcium, in welchem eines der sechs Wassermolecule durch Diacetoncyanhydrin substituirt ist.

	Berechnet		Gefunden
C ₇	84	24,42	—
H ₁₃	13	3,78	—
N	14	4,07	3,65
O ₂	32	9,30	—
Ca	40	11,63	11,92
Cl ₂	71	20,64	21,16
H ₂ O	18	5,23	—
4 H ₂ O	72	20,93	20,37
	344	100,00.	

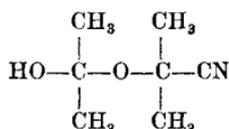
Die bei 100° entwässerte Substanz ist also nach der Formel CaCl₂ + C₇H₁₃NO₂ + H₂O zusammengesetzt.

Für die vorstehend beschriebenen Verbindungen von Aceton mit Blausäure fehlen bisher vollkommene Analoge, doch stehen einige Derivate des Benzoäldehyds jedenfalls in nahen Beziehungen zu denselben.

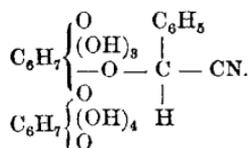
Das Absorptionsproduct von Cyanwasserstoff durch Aceton entspricht in seiner leichten Zersetzbarkeit dem cyanwasserstoffsauren Bittermandelöl Völkel's *), das *Diacetoncyanhydrin* dagegen stellt sich dem Amygdalin in vielen Beziehungen nahe, welches durch die Einwirkung concentrirter Salzsäure in Mandelsäure, Ammoniak und Zucker zersetzt wird, wie das

*) Pogg. Ann. **62**, 444.

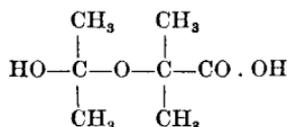
Diacetoncyanhydrin in Acetonsäure, Ammoniak und Aceton zerfällt. An Stelle des Ketons enthält das Amygdalin Aldehydmoleculc, zu denen die Dextrose ohne Zweifel ebenfalls gehört. Letztere ist allerdings als solche im Amygdalin nicht wie das Aceton im Diacetoncyanhydrin enthalten, sondern tritt in Form eines anhydrisirten Condensationsproductes aus zwei Moleculen auf, welche erst durch hydrolytische Spaltung in getrennte Existenz treten. Der Diacetoncyanhydrinformel



entspricht in dieser Weise die Amygdalinformel von Schiff*)



Eine der Amygdalinsäure entsprechende Diacetonsäure



darzustellen ist mir nicht gelungen, doch mag sich eine solche bei Wiederholung der Versuche mit reichlicherem Materiale noch gewinnen lassen.

3) *Einwirkung von Kaliumcyanür, Kaliumcyanat und Salzsäure auf Aceton. Acetonylharnstoff.*

Wird Cyankalium des Handels, welches von seiner Darstellung her stets Kaliumcyanat enthält, mit Aceton überschichtet und allmählig rauchende Salzsäure hinzugefügt, so entsteht ein von dem Diacetoncyanhydrin verschiedenes Pro-

*) Diese Annalen **154**, 338.

duct. Schon dem äußeren Ansehen nach verläuft der Proceß etwas anders, da sich dunkel gefärbte Schmierer, wie sie bei Anwendung des reinen Cyankaliums stets in größeren Mengen entstehen, kaum bilden. Gießt man nach vollendeter Umsetzung das Flüssige von den ausgeschiedenen Salzen ab und dampft zur Verjagung unverändert gebliebenen Acetons etwas ein, so krystallisirt neben noch etwas Chlorkalium eine organische Verbindung in langen Prismen aus. Von jenem durch Auflösen in Aether, Filtriren und Abdestilliren des Lösungsmittels getrennt, wurde sie durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von geringen syrupförmigen Beimengungen befreit und durch Umsublimiren vollständig gereinigt. Vortheilhaft ist es dabei, die Substanz mit einer größeren Menge reinen Quarzandes zu mischen, da sonst die Masse zusammenschmilzt und in Folge dessen leicht verkohlt. Bei vorsichtigem Erhitzen über kleiner Flamme bedeckt sich die Oberfläche des Sandes mit einem glitzernden Rasen feiner farbloser Nadeln, welcher ohne Schwierigkeit rein abgehoben werden kann und direct analysirbar ist.

Bei der Verbrennung mit vorgelegtem Kupfer gaben

- I. 0,4795 Grm. Substanz 0,2865 H_2O = 0,031833 H oder 6,64 pC. und 0,8270 CO_2 = 0,225545 C oder 47,04 pC.
 II. 0,4905 Grm. Substanz 0,2800 H_2O = 0,031111 H oder 6,34 pC. und 0,8497 CO_2 = 0,231736 C oder 47,24 pC.

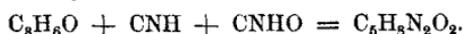
Durch Glühen mit Natronkalk wurde erhalten

- III. aus 0,6205 Grm. Substanz 2,1070 Platinsalmiak = 0,131989 N oder 21,27 pC.
 IV. aus 0,6915 Grm. Substanz 1,0450 Platin durch Glühen des zunächst gewonnenen Platinsalmiaks = 0,147778 N oder 21,37 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_8N_2O_2$, welche durch die Untersuchung der Derivate und Spaltungsproducte vollständig bestätigt wurde.

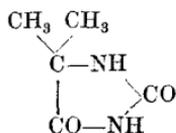
	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₆	60	6,87	47,04	47,24	—	—
H ₈	8	6,25	6,64	6,34	—	—
N ₂	28	21,88	—	—	21,27	21,37
O ₂	32	25,00	—	—	—	—
	128	100,00.				

Der neue Körper ist daher augenscheinlich durch directe Verbindung der Elemente gleicher Molecule Aceton, Cyanwasserstoff und Cyansäure entstanden :

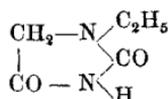


In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, wird er durch allmähliges Verdunsten der Lösungsmittel in großen glasglänzenden Prismen erhalten. Er besitzt einen eigenthümlich bitterlichen Geschmack und schmilzt bei 175° C., sublimirt indessen schon unterhalb dieser Temperatur in Form langer, sehr dünner und spröder Nadeln.

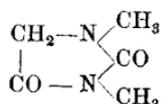
Seinem ganzen Verhalten nach erscheint der neue Körper als ein Harnstoff, in welchem zwei Wasserstoffatome durch den Acetonsäurerest $CO \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ vertreten sind, als *Acetonylharnstoff* :



oder als ein Hydantoin, in welchem die zwei Glycolylwasserstoffatome durch Methyl ersetzt sind, als *Dimethylhydantoin*, welches dem schon bekannten Aethylhydantoin



oder einem noch darzustellenden Dimethylhydantoin



isomer ist.

Wie die ächten Harnstoffe, verbindet sich der neue Körper mit Silbernitrat, wenn man eine Lösung gleicher Molecule in Wasser verdunsten läßt. Das *Acetonylharnstoff-Silbernitrat* krystallisirt in großen Prismen heraus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, bei schnellem Erhitzen verpuffen, dagegen bei langsam steigender Temperatur ruhig abbrennen.

0,1550 Grm. der Verbindung verloren bei 110° nichts an Gewicht und hinterließen nach dem Verbrennen 0,0555 Silber oder 36,02 pC.

Die Formel $C_5H_8N_2O_2 + AgNO_3$ verlangt 36,24 pC. Metall.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung des Acetonylharnstoffes mit frisch gefälltem Silberoxyd verschwindet die dunkle Farbe des letzteren und es setzt sich ein weißes Krystallpulver ab, welches, wegen seiner Schwerlöslichkeit auch in heißem Wasser, durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Salpetersäure gereinigt wurde. Dieses Silbersubstitutionsproduct, der *Silberacetonylharnstoff*, verliert bei 100° nichts an Gewicht, färbt sich dabei nicht, wohl aber dunkelt er leicht am Lichte.

0,2275 Grm. hinterließen bei langsamer Verbrennung 0,1050 Silber oder 46,15 pC.

Die Formel $C_5H_7AgN_2O_2$ erfordert 45,95 pC. Silber, während bei der Zusammensetzung $C_5H_8N_2O_2 + AgOH$ nur 42,69 pC. Metall vorhanden sein dürften. Die Silberverbindung entsteht daher nach der Gleichung

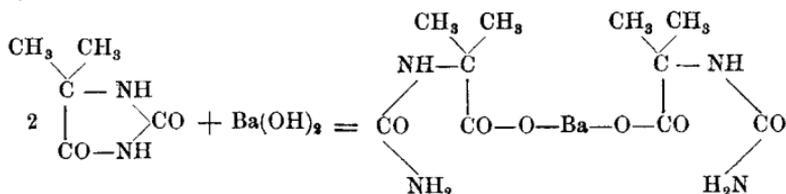


Wird eine Lösung von Acetonylharnstoff mit Barytwasser längere Zeit gekocht, so entwickelt sich weder Ammon in bemerkbarer Menge, noch tritt irgend nennenswerthe Trübung von gebildetem Baryumcarbonat ein. Als durch Kohlensäuregas überschüssiger Baryt ausgefällt und die aufgekochte und filtrirte erkaltete Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether von noch immer vorhandenem unverändertem Acetonylharnstoff befreit worden war, hinterließ sie nach dem Verdunsten

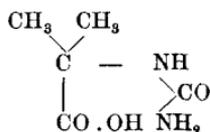
einen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure zu einer weissen bröcklichen Masse eintrocknete, deren wässrige Lösung durch Alkohol gefällt wird.

0,2150 Grm. desselben lieferten 0,1200 Baryumsulfat = 0,070558 Baryum oder 32,82 pC. Diese Zahl kommt der für ein Baryumsalz $(C_5H_5N_2O_2)_2Ba(OH)_2$ berechneten (32,08 pC. Ba) wenigstens sehr nahe.

Die in diesem Salze charakterisirte Umsetzung des Acetonylharnstoffes entspricht der Bildung der Hydantoinsäure aus Hydantoin vollständig, auch das neue Baryumsalz gleicht dem Hydantoinat durchaus. Nach der Gleichung



entsteht also aus dem Acetonylharnstoff das Baryumsalz einer „Acetonuraminsäure“



welche indessen höchst unbeständig zu sein scheint, da beim Ausschütteln der durch Schwefelsäure zersetzten Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren regenerirter Acetonylharnstoff mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften (Schmelzpunkt 175°) erhalten wurde.

Spaltung des Acetonylharnstoffes durch Säuren. — Durch Kochen mit Salzsäure wird der Acetonylharnstoff nicht wesentlich verändert, sondern kann selbst nach längerer Dauer der Einwirkung aus der sauren Flüssigkeit durch Aether größtentheils unverändert ausgezogen werden. Beim Erhitzen indessen mit rauchender Säure in zugeschmolzenen Glasröhren bis auf 150 bis 160° C. findet vollkommene Spaltung unter Bildung

von Kohlensäuregas und Salmiak statt, wobei die Hälfte des ganzen Stickstoffgehaltes in den letzteren übergeht.

0,4895 Grm. Acetonylharnstoff wurden mehrere Stunden in der angegebenen Weise behandelt. Nach dem Erkalten des Rohres wurde die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Platinchlorid und dann mit Alkohol versetzt und der nach einiger Zeit ausgeschiedene Platinsalmiak gesammelt, geglüht und als Platin gewogen. Von letzteren wurden 0,3540 Grm. erhalten, entsprechend 0,050061 Stickstoff oder 10,23 pC.

Aus dem Verhältnifs $C_5H_8N_2O_2 : NH_3$ ergibt sich die theoretische Zahl 10,94 pC. für den Stickstoff in letzterem. Von der bei der vollständigen Analyse des Acetonylharnstoffs gefundenen Stickstoff-Mittelzahl 21,35 kommt die Hälfte 10,67 pC. dem gefundenen Werthe noch etwas näher.

Das zu niedrige Ergebnifs erklärt sich aus der angewendeten Methode zur Abscheidung des Platinsalmiaks. Es war nämlich zu befürchten, dafs durch Verdampfen der mit Platinchlorid vermischten Lösung sich noch andere in Aether-Alkohol unlösliche Producte abscheiden und so die Quantität des Platinsalmiaks in uncontrolirbarer Weise vermehren möchten. Die Flüssigkeit wurde deshalb nur mit Alkohol vermischt, in welchem das Ammonplatinchlorid nicht absolut unlöslich ist. Erst später, bei Untersuchung des Hauptspaltungsproductes fand ich, dafs die angewendete Vorsichtsmafsregel unnöthig gewesen wäre.

Bei Zersetzung gröfserer Quantitäten des Acetonylharnstoffs (je 5 bis 10 Grm. auf einmal) mufste grofse Sorgfalt auf die Herrichtung der Glasröhren verwendet werden, da dieselben in Folge des starken inneren Gasdruckes leicht sprangen. Derselbe war so bedeutend, dafs sogar nach dem Erkalten einmal beim Erweichen der etwas weit gerathenen capillaren Spitze Explosion des Rohres eintrat. In einem Falle gelang es mir jedoch unter Anwendung eines Rohres von grofser Capacität mit geringer Beschickung bei sehr eng ausgezogener

Capillare dieselbe so zu öffnen, dafs durch schnelles Ueberschieben eines Caoutchoucrohrs fast die ganze, aus der äufserst feinen Oeffnung sehr langsam ausströmende Gasmenge in Barytwasser eingeleitet und durch Titrirung des ausgefallenen Baryumcarbonats die Menge der gebildeten Kohlensäure approximativ bestimmt werden konnte. Ich erhielt dabei vom Gewichte des angewendeten Acetonylharnstoffs 8,2 pC. Kohlenstoff in Form von CO_2 , während beim Austritte von einem Molecul CO_2 aus $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ 9,1 pC. desselben hätten gefunden werden sollen.

Aufser Salmiak und Kohlensäure entsteht bei der Zersetzung des Acetonylharnstoffs nur noch ein einziges Product, welches als Chlorwasserstoffverbindung neben Salmiak in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt. Da sie in Alkohol ziemlich leicht löslich ist, so kann sie durch öfteres Extrahiren des Abdampfungsrückstandes mit diesem nahezu frei von Chlorammonium erhalten und darauf durch Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen gereinigt werden.

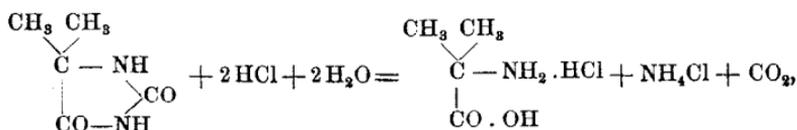
Wird dagegen der Trockenrückstand der Spaltungsproducte in wässriger Lösung mit Kalihydrat erwärmt, bis kein Ammoniak mehr entweicht, der Alkaliüberschufs sodann durch Kohlensäure neutralisirt und die Flüssigkeit wieder verdunstet, so löst mäfsig starker Alkohol das salzsäurefreie Spaltungsproduct auf, welches seinerseits durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein gewonnen werden kann.

- I. 0,1920 Grm. gaben, mit vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,1585 Wasser = 0,017611 H oder 9,17 pC.
- II. Aus 0,1915 Grm. wurden auf gleiche Weise 0,1545 Wasser = 0,017167 H oder 8,96 pC., und 0,3290 Kohlensäure = 0,089727 C oder 46,85 pC. erhalten.
- III. 0,2955 Grm. wurden mit Natronkalk geglüht und ergaben 0,6215 Platinsalmiak = 0,038931 N oder 13,17 pC.
- IV. Aus 0,1590 wurde durch Glühen des auf gleiche Weise erhaltenen Platinsalmiaks 0,1545 Platin, entsprechend 0,02185 N oder 13,75 pC. erhalten.

Aus diesen Ergebnissen berechnet sich die Formel $C_4H_9NO_2$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	46,60	—	46,85	—	—
H ₉	9	8,74	9,17	8,96	—	—
N	14	13,59	—	—	13,17	13,75
O ₂	32	31,07	—	—	—	—
	103	100,00.				

Die gefundene Formel ist die einer Amidobuttersäure, der Körper die *Alphaamidoisobuttersäure*. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in kleinen neutral reagirenden sechseckigen Tafeln von süßem Geschmack, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren ohne vorher zu schmelzen. Die Spaltung des Acetonylharnstoffs durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150 bis 160° verläuft deshalb nach der Gleichung :



mit welcher, wie oben bereits mitgetheilt wurde, die Ergebnisse der quantitativen Bestimmung des Salmiakstickstoffs und der approximativen Kohlensäureermittelung vollkommen im Einklang stehen.

Auch in ihren chemischen Eigenschaften stimmt die *Alphaamidoisobuttersäure* mit den Glycinkörpern durchaus überein. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Kupfercarbonat erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche beim Abdampfen kleine violettblaue Krystallblättchen hinterläßt. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich, nicht in Alkohol, so dafs die Kupferverbindung durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Weingeist als violettblauer Niederschlag rein erhalten werden kann.

Sie verliert im Luftbade selbst bei 150° nichts an Gewicht. 0,0810 Grm. hinterließen nach dem Verbrennen und Glühen an der Luft 0,0242 Kupferoxyd, welchem 0,01933 Kupfer oder 23,86 pC. entsprechen. Die Formel der *Kupridamidobuttersäure* $(C_4H_8NO_2)_2Cu$ verlangt 23,73 pC. Metall.

Eine wässrige Lösung der Alphaamidoisobuttersäure nimmt frisch gefälltes Silberoxyd in reichlicher Menge auf und giebt beim Verdunsten des Filtrats zarte seideglänzende Nadeln, welche beim Verbrennen 52,08 pC. Silber hinterließen. Die Formel der *Silber-Alphaamidoisobuttersäure* $C_4H_8AgNO_2$ verlangt 51,42 pC. Metall.

Weiter oben wurde bereits der Chlorwasserstoffverbindung Erwähnung gethan und ihre Reindarstellung aus dem Gemisch der Spaltungsproducte besprochen.

Die *Chlorwasserstoff-Alphaamidoisobuttersäure* krystallisirt in kurzen, farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, dagegen nicht in Aether lösen und stark sauer reagiren. Sie enthalten Krystallwasser, welches bei 100° indessen nicht vollständig ausgetrieben werden kann. Bei wenig höherer Temperatur geht etwas Salzsäure mit den Wasserdämpfen fort. Ich zog es daher vor, die ungetrocknete Substanz der Analyse zu unterwerfen.

- I. 0,3750 Grm. gaben 0,2785 $H_2O = 0,030944 H$ oder 8,25 pC., und 0,3785 $CO_2 = 0,103227 C$ oder 27,45 pC.
- II. 0,4030 Grm. Substanz lieferten 0,2945 $H_2O = 0,032722 H$ oder 8,16 pC., und 0,4065 $CO_2 = 0,110864 C$ oder 27,51 pC.
- III. Aus 0,5762 Grm. wurden 0,6925 Platinsalmiak erhalten, entsprechend 0,043376 N oder 7,53 pC.
- IV. 0,9755 Grm., in wässriger Lösung mit Silbernitrat ausgefällt, gaben 0,8169 Chlorsilber, entsprechend 0,202090 Cl oder 20,72 pC.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_{14}NO_4Cl$.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	48	27,35	27,45	27,51	—	—
H ₁₄	14	7,98	8,25	8,16	—	—
N	14	7,98	—	—	7,53	—
Cl	35,5	20,23	—	—	—	20,72
O ₄	64	36,46	—	—	—	—
	175,5	100,00.				

Die salzsaure Alpha-Amidoisobuttersäure bindet demnach zwei Molecule Krystallwasser :



oder 20,51 pC.

Als einmal eine Menge von 0,5762 Grm. sehr lange bei 150° getrocknet wurde, bis Gewichtsabnahme fast nicht mehr stattfand, ergab sich ein Gesamtverlust von 0,1141 oder 19,80 pC. Wasser.

Mit Platinchlorid vermischt bleibt die Lösung der Salzsäureverbindung vollkommen klar, selbst nach Zusatz von Alkohol. Erst beim Eindampfen scheiden sich krystallinische Massen aus, welche, in völliger Uebereinstimmung mit dem Alaninplatinchlorid, sogar von Aether-Weingeist aufgenommen werden.

Ein kleiner Theil der Chlorwasserstoff-Alphaamidoisobuttersäure wurde schliesslich mit einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit erwärmt. Unter Stickgasentwicklung trat Zersetzung ein. Als dieselbe beendet war, wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit reinem Aether ausgeschüttelt und dadurch aus der wässerigen Flüssigkeit eine Säure ausgezogen, welche im Vacuum zu einer Krystallmasse von allen Eigenschaften der Acetonsäure eindunstete. Ihre mit Ammoniak neutralisirte concentrirte Lösung liefs bei Zusatz von Zinksulfat schwer lösliche mikroskopische sechsseitige Täfelchen nach Art des Zinkacetons ausfallen. Dieselben Zinksalzkrystalle wurden auch durch Kochen der freien Säure

mit Zinkcarbonat erhalten und nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt.

0,0956 Grm. verloren bei 100° 0,0112 H₂O oder 11,71 pC., und hinterliessen nach dem Verbrennen 0,0252 Zinkoxyd, entsprechend 0,02022 Zink. Auf die entwässerte Substanz (0,0844 Grm.) berechnet giebt dies 23,95 pC. Zink.

Für das Zinkacetat berechnet sich ein Wassergehalt von 11,72 pC., für das wasserfreie Salz ein Zinkgehalt von 23,98 pC. Metall.

4) *Synthese des Acetylharnstoffs aus seinen Spaltungsproducten durch Vermittelung der Acetonyluraminsäure.*

Etwa 10 Grm. Alphaamidoisobuttersäure wurden in das neutrale Sulfat umgewandelt, die wässrige Lösung mit cyansaurem Kalium in dem Verhältnisse



versetzt und das Gemenge zunächst für einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und später zur Trockne eingedunstet. Beim Auskochen des Rückstandes mit starkem Alkohol blieb Kaliumsulfat ungelöst zurück, während organische Substanzen sich lösten und beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats als syrupförmige Masse zurückblieben. Auf Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure schieden sich sofort große Mengen nicht sehr regelmässig ausgebildeter Krystalle aus, welche gesammelt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurden.

Sie ergaben bei der Analyse folgende Zahlen :

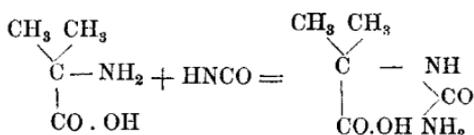
I. 0,2093 Grm. Substanz 0,1316 H₂O und 0,3194 CO₂.

II. 0,0848 Grm. durch Glühen mit Natronkalk 0,1170 Platin aus dem gebildeten Platinsalmiak.

Daraus berechnet sich die Formel C₅H₁₀N₂O₃.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₅	60	41,09	41,62	—
H ₁₀	10	6,84	6,99	—
N ₂	28	19,17	—	19,51
O ₃	48	32,90	—	—
	146	100,00.		

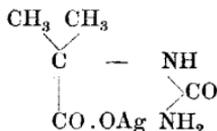
In heissem Wasser und Alkohol ist der neue Körper ziemlich leicht löslich, hingegen nicht in Aether. Bei 160° schmilzt er und giebt dabei Wasser aus. Der Geschmack ist angenehm säuerlich. Es liegt hier die *Acetonyluraminsäure* oder *Alpha-Uramidoisobuttersäure* vor, welche nach dem Schema



entsteht. Sie liefert Salze mit einem Aequivalent Metall, von welchen das

Silbersalz rein dargestellt und analysirt wurde. Zu diesem Zwecke sättigte ich die Säure zunächst fast vollkommen mit Natron und fügte sodann Silbernitrat hinzu. Es setzten sich allmählig zu Büscheln vereinigte Nadeln ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° verloren sie nicht an Gewicht.

0,1072 Grm. hinterliessen beim vorsichtigen Verbrennen 0,0456 Silber oder 42,53 pC., während die Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ oder

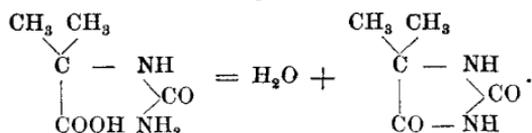


42,68 pC. Metall verlangt.

Aus der *Acetonyluraminsäure* läßt sich durch Erhitzen leicht ein Molecul Wasser abspalten, wodurch dieselbe zu *Acetonylharnstoff* zurückgebildet wird. Ich erhitzte dazu 0,3676 Grm. der Säure in einem kleinen Destillirkölbchen mit angeblasenem Rohre im Oelbade längere Zeit auf 130 bis 140°. Unter allmählicher Abgabe von Wasser sinterte die Masse zusammen, und schmolz bald zu einer hellgelben, Blasen werfenden Flüssigkeit. Kohlensäure entwickelte sich dabei, wie ausdrücklich constatirt wurde, nicht. Als keine Blasen mehr

entstanden, wurde das Erhitzen noch einige Zeit lang fortgesetzt. Dabei erfüllte sich der Hals des Kölbchens mit prachtvollen Krystallnadeln. Aus dem Oelbade herausgenommen, gereinigt und gewogen, zeigt das Kölbchen einen Gewichtsverlust von 0,0430 Grm. oder 11,69 pC. der angewendeten Säure, welcher sehr nahe mit dem Austritte eines Moleculs Wasser (berechnet 12,33 pC.) übereinstimmt.

Die erhaltenen Krystalle waren *Acetonylharnstoff*, dessen Aussehen, Geschmack, Löslichkeitsverhältnifs und Schmelzpunkt (175°) sie vollkommen besaßen. Die Wasserabspaltung verläuft daher nach der Gleichung :



Rückblick.

Abgesehen von den metameren Verbindungen *Dimethylglycocoll* *) und *Aethylglycocoll* **) ist schon früher eine mit der beschriebenen Alpha-Amidoisobuttersäure wirklich isomere Amidobuttersäure ***) bekannt geworden. Schneider erhielt dieselbe aus dem ersten Bromsubstitutionsproducte der Gährungsbuttersäure durch Einwirkung von Ammoniak und beschreibt sie als in stern- oder garbenförmig gruppirten Blättchen und Nadeln anschießenden Körper, welcher in getrocknetem Zustande ein weißes atlasglänzendes und fettig anzuführendes Pulver von süßem Geschmack und neutraler Reaction ist. Wie die von mir dargestellte Verbindung nimmt

*) Diese Annalen **127**, 97.

) Dasselbst **129, 33 und **133**, 66.

***) Pogg. Ann. **114**, 627 und diese Annalen Suppl. **2**, 70.

die Amidobuttersäure ein Molecul Chlorwasserstoff auf, scheint jedoch in Form dieses Salzes kein Krystallwasser zu binden. Einen wesentlichen Unterschied zeigen die Silberderivate in ihren Krystallisationsverhältnissen.

Die Structurformel der von mir erhaltenen Alpha-Amidoisobuttersäure ist durch die Abstammung vom Aceton und ihre Umwandlung in Acetonsäure vollkommen festgestellt. In Folge dessen können auch über die Zusammensetzungsverhältnisse des Additionsproductes der Elemente nascirender Blausäure und Cyansäure zu Aceton, des Acetonylharnstoffs, welcher bei seiner Zersetzung mit Salzsäure die Alpha-Amidoisobuttersäure liefert und aus ihr wiederhergestellt werden kann, keine Zweifel mehr aufkommen. Derselbe muß als ein Homologes des Hydantoïns oder Glycolylharnstoffs, als ein Dimethylhydantoïn aufgefaßt werden. Seine Spaltung verläuft vollkommen analog der von *Menschutkin* *) mit Oxybenzoylharnstoff allerdings unter Anwendung von Kalilauge ausgeführten. Auch die ebenfalls von *Menschutkin* studirte Zersetzung der Hydantoïnsäure durch rauchende Jodwasserstoffsäure ist eine analoge Reaction. Wie *Menschutkin* endlich durch Addition der Cyansäureelemente zu Amido-benzoësäure und Amidoanissäure die Oxybenzuraminsäure und Anisuraminsäure erhielt und erstere durch einfache Wasserabspaltung beim Erhitzen in den Hydantoïnkörper Oxybenzoylharnstoff überführte, so sind mir dieselben Umwandlungen auch mit der Alpha-Amidoisobuttersäure gelungen und habe ich dabei die beschriebene Acetonyluraminsäure und den Acetonylharnstoff darstellen können.

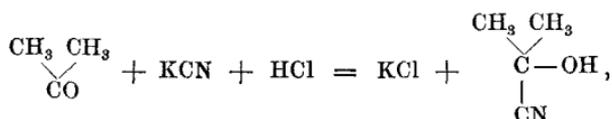
*) Diese Annalen **153**, 83.

Die zuerst mitgetheilte directe Bildungsweise des *Acetonylharnstoffs* nach der Gleichung

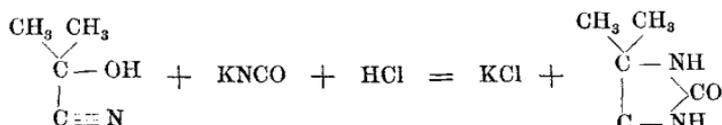


dagegen ist meines Wissens bis jetzt ohne Analogie.

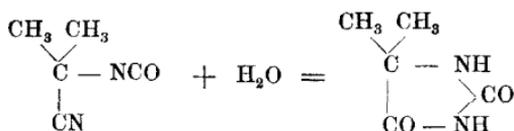
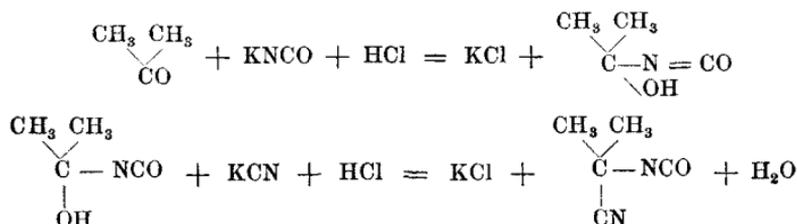
Dafs bei derselben das Aceton zunächst die Elemente der Blausäure aufnehme :



und das dabei entstehende Acetonecyanhydrin mit nascirender Cyansäure sich zu dem Hydantoïnkörper umsetzt :

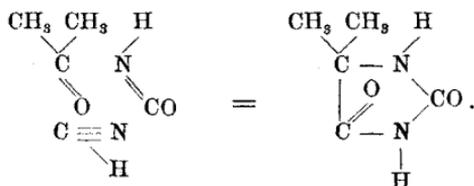


ist in dieser Weise kaum anzunehmen. Eben so wenig läßt sich die umgekehrte Ordnung der Einwirkungen



voraussetzen, vielmehr erscheint es mir wahrscheinlicher, dafs das Aceton gleichzeitig von beiden Agentien angegriffen wird. Die Stelle des Acetonsauerstoffs wird augenscheinlich sofort durch die Stickstoffvalenz des Cyansäurerestes und die Kohlenstoffvalenz des Blausäurecyans eingenommen, indem das Sauerstoffatom auf den Kohlenstoff des Blausäurecyans sich überträgt, das Stickstoffatom des letzteren mit einem nascirenden

Wasserstoffatom die Imidgruppe bildet, welche ihrerseits mit dem Carbonyl der Cyansäure in Verbindung tritt, indem die dadurch freiwerdende Stickstoffvalenz das zweite nascirende Wasserstoffatom bindet. Eine bildliche Vorstellung dieser Vorgänge giebt der folgende Ausdruck, in welchem die Elementarzeichen der Ingredienzien genau eben so wie im Producte zu einander gestellt sind, um die Umlagerungsverhältnisse deutlicher auszudrücken :



Ohne Zweifel kann die beobachtete Reaction auch auf andere Ketone, möglicherweise selbst auf die Aldehyde angewendet werden und so zur Darstellung zahlreicher neuer Körper führen. Ich bin damit beschäftigt, in dieser Richtung zunächst den Acetaldehyd genauer zu prüfen und behalte mir bezügliche Mittheilungen vor.
