196. S. Gabriel und Theodor Posner: Zur Kenntniss der
fetten Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen am 19. März.)

(Eingegangen am 12. April.)

I. Amidopropylmethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \text{C}_2\text{H}_5$.

Die Darstellung der Base aus Isonitrosoäthylacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \text{C}_2\text{H}_5$, sowie ihr Verhalten ist bereits früher¹⁾ von S. Gabriel und G. Pinkus beschrieben worden. An dieser Stelle sei doch Folgendes nachgetragen.

1. Verhalten der freien Base.

Zur Berichtigung der früheren Angabe sei zunächst angeführt, dass salzsaures Amidopropylmethylketon nicht erst beim Erwärmen, sondern sondern schon nach kurzem Stehenlassen auch in der Kälte Fehling'sche Lösung reducirt. —

Wenn man eine Lösung von salzsaurem Amidoacetone mit Alkali übersättigt und dann mit Dampf destillirt, so lassen sich, wie früher gezeigt worden ist, im Destillat nur Spuren von Amidoacetone und keine nennenswerthen Mengen von Dimethylpyrazin, dem Oxydationsproduct jener Base, nachweisen.

Anders liegen die Verhältnisse beim Amidopropylmethylketone: wird eine mit Alkali übersättigte Lösung seines Chlorhydrates mit Dampf abgeblasen, so findet sich im Destillat sowohl die ursprüngliche Base als auch ihr Oxydationsproduct, das Dimethyldiäthylpyrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ vor. Man isolirt sie wie folgt: Das alkalisch reagirende Destillat wird mit Salzsäure stark übersättigt, wobei es eine gelbe Farbe annimmt, die beim Erhitzen verschwindet; destillirt man jetzt im Vacuum ab, so bleibt, wie bereits früher erwähnt, salzsaures Amidopropylmethylketone zurück, während im Destillat Dimethyldiäthylpyrazin enthalten ist; es krystallisirt, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, beim Einstellen des Destillates in Eiswasser als Hydrat aus, lässt sich mit Aether ausziehen, siedet nach dem Trocknen mit Kali bei 210—212° unter 750 mm Druck (Treadwell giebt 215—217° an), liefert in concentrirter wässriger Lösung mit Silbernitrat sowie mit Bromwasser krystallinische Fällungen und zeigt auch im Uebrigen die früher von Treadwell angegebenen Eigenschaften. Die Lösung der reinen Pyrazinbase ist neutral gegen Lakmus.

Auch ohne Wasserdampfdestillation gewinnt man direct aus dem salzsauren Amidopropylmethylketone das Dimethyldiäthylpyrazin, wenn die concentrirte Lösung des Chlorhydrates mit festem Kali versetzt, das

¹⁾ Diese Berichte 26, 2203.

²⁾ Diese Berichte 26, 2202.

aufschwimmende Oel mit Aether ausgezogen und fractionirt wird; der bei 208—212° übergehende Antheil enthält das genannte Pyrazin, ist aber nicht rein, da er Lakmus stark bläut; zur Reinigung wird das gelbliche Oel mit etwa 8 Th. Wasser durchgeschüttelt, wobei es zu einem Brei des Hydrates erstarrt, den man absaugt und 1—2 Stunden an der Luft auf Thon trocknet und dann durch Erwärmen mit starker Kalilauge in die wasserfreie Base verwandelt.

Am bequemsten und vortheilhaftesten bereitet man das Dimethyldiäthylpyrazin auf demselben Wege, der früher für die Darstellung des Dimethylpyrazins angegeben worden ist; man übersättigt die bei der Behandlung von Isonitrosopropylmethylketon mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erhaltene Flüssigkeit unter Kühlung stark mit Alkali, fügt Quecksilberchlorid oder Kupfersulfatlösung hinzu und destillirt.

2. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Benzolsulfochlorid*
geben, wenn man sie unter Zusatz verdünnter Kalilauge schüttelt, allmählich eine klare Lösung, aus welcher durch Säure ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 121° gefällt wird. Der Schwefelgehalt desselben stimmt auf das erwartete Benzolsulfamidopropylmethylketon, $C_6H_5SO_2NHCH(C_2H_5)COCH_3$:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NSO_3$.

Procente: S 13.3.

Gef. » » 13.4

3. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Kaliumcyanat*
werden im Gewichtsverhältniss 5 : 3 in Wasser gelöst und aufs Wasserbad gestellt; die Flüssigkeit schäumt bald auf und gesteht zu einem gelblichen Krystallbrei, der nach dem Auswaschen aus siedendem Wasser in farblosen Blättchen anschießt. Sie färben sich bei 150° hell bräunlichgelb und schmelzen bei 270° unter Zersetzung. Ihre Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2O$.

Procente: C 57.1, H 7.9.

Gef. » » 75.0, » 8.0.

Der Körper ist also um 1 Molekül Wasser ärmer, als der erwartete Harnstoff und besitzt daher voraussichtlich die Constitution:

Ueber analoge Versuche mit ω -Amidoacetophenon vgl. H. Rupe, diese Berichte 27, 582.

4. *Salzsaures Amidopropylmethylketon und Rhodankalium*
lassen, wenn man ihre wässrige Lösung auf dem Wasserbade völlig eintrocknet und die entstandene Kruste mit kaltem Wasser verreibt, einen Rückstand, der nach dem Auswaschen aus siedendem Wasser in

gelblichen Blättchen krystallisirt, welche bei 275° dunkler werden, bei 320° noch nicht schmelzen, intensiv bitter schmecken und sich in fixen Alkalien lösen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{10}N_2S$.

Procente: S 22.5.
Gef. » » 22.4.

Der Körper ist im Hinblick auf die analogen Umsetzungen des Amidoacetons als

d. h. als $\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Aethylmethylimidazoly- μ -mercaptan zu bezeichnen.

Die Base lässt sich ähnlich der aus Amidoaceton erhältlichen Verbindung durch Salpetersäure sehr leicht oxydiren, doch werden im vorliegenden Falle nur geringe Mengen eines definirten Productes gewonnen. Zweckmässiger dient als Oxydationsmittel eine alkoholische Lösung von Aethylnitrit, mit welcher die Base sehr lebhaft unter Entwicklung von Stickstoffoxyd reagirt; man setzt das Aethylnitrit so lange allmählich unter Erwärmen hinzu, bis der bittere Geschmack des Schwefelkörpers verschwunden ist, verjagt den Alkohol, löst den hinterbliebenen Syrup mit Wasser, kocht mit Baryumcarbonat, filtrirt vom ausgeschiedenen Harz ab, entfärbt die bräunliche Lösung durch Thierkohle, fällt den gelösten Baryt durch die eben nöthige Schwefelsäuremenge aus und dampft das Filtrat mit Salzsäure ein, wobei ein Syrup zurückbleibt; aus der Lösung des letzteren lassen sich durch fractionirte Fällung mit Pikrinsäure resp. Goldchlorid wohlcharakterisirte Salze niederschlagen, wenn man die zuerst ausfallenden, schmierigen Producte entfernt. Das auf diesem Wege gewonnene Pikrat, $C_6H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$, schiesst aus 50 proc. Alkohol in schönen, gelben Nadeln an und schmilzt bei 155—158°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{13}N_5O_7$.

Procente: C 42.5, H 3.8.
Gef. » » 42.5, » 4.0.

Das Goldsalz, $C_6H_{10}N_2 \cdot H Au Cl_4$, tritt in ziemlich schwer löslichen Schuppen auf, sintert bei 162° und ist bei 167° völlig geschmolzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}N_2AuCl_4$.

Procente: Au 43.8.
Gef. » » 43.3.

Die bei der Oxydation der Mercaptoverbindung entstandene Base ist also

$\alpha\beta$ - oder $\beta\alpha$ -Aethylmethylimidazol (Aethylmethylglyoxalin).

Das Ausgangsmaterial für die vorstehend beschriebenen Verbindungen hat das Amidopropylmethylketon $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$ gebildet, welches, wie in der früheren Arbeit erwähnt worden ist, durch Reduction des aus Aethylacetessigester erhältlichen Isonitrosopropylmethylketons $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$ gewonnen wird.

Nun bildet sich nach den Angaben von Claisen und Manasse¹⁾ bei der Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Methylpropylketon ein Isonitrosoketon, welches nach Ansicht der genannten Autoren mit dem vorher erwähnten Isonitrosoketon nicht identisch ist, sondern sehr wahrscheinlich die Constitution $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$ besitzt, »da, wie anderweitige Versuche gezeigt haben, die Methylgruppe sehr viel reactionsfähiger ist und ihren Wasserstoff leichter austauscht als die Methylengruppe«. Die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Isomeren ergeben sich aus folgender Tabelle:

	Schmp.	Osazon	Glyoxim
$\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{NOH}$	48—51°	Schmp. 162—163°	Schmp. 168°
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$	53—55°	» 166—168°	» 170°

Wir haben Hrn. stud. G. Kalischer veranlasst, das nach Claisen und Manasse bereitete Isonitrosoketon zur Amidoverbindung zu reduciren und mit letzterer dieselben Umsetzungen vorzunehmen, die wir im Vorangehenden mit dem Amidopropylmethylketon durchgeführt haben. Dabei hat sich ergeben, dass die aus den beiden verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Producte im Aussehen und Schmelzpunkt durchaus übereinstimmen. Endgültig wird sich die Frage nach der Identität der beiden Isonitrosoketone durch die Untersuchung der aus den Amidoketonen erhältlichen Pyrazine entscheiden lassen: denn das aus dem Amidopropylmethylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, darstellbare Diäthylmethylpyrazin wird voraussichtlich Pyrazintetracarbonsäure ergeben, während das Propylamidomethylketon, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, zu einem Dipropylpyrazin und schliesslich zu einer Pyrazindicarbonsäure führen muss. Hr. stud. G. Kalischer ist mit diesen Versuchen bereits beschäftigt.

II. Derivate des Amidoacetons.

1. Verhalten des Methylimidazolylmercaptans.

Die genannte Verbindung $\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}\cdot\text{SH}$, welche sich, wie früher²⁾ berichtet, sehr leicht aus salzsaurem Amidoaceton und Rhodankalium bereiten lässt, wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 220° allmählich völlig zerlegt; es tritt in reichlichen

¹⁾ Diese Berichte 22, 526.

²⁾ Diese Berichte 26, 2203.

Mengen Schwefelwasserstoff und Ammoniak neben Spuren einer pyridin-ähnlich riechenden flüchtigen Base auf. —

Während durch Salpetersäure die Mercaptanverbindung ziemlich glatt entschwefelt wird (l. c.), führt ihre Oxydation mit Bromwasser eine tiefgehende Spaltung herbei. Fügt man nämlich zu einer Lösung von 3 g Mercaptoverbindung in ca. 250 ccm siedendem Wasser allmählich Brom, so entsteht eine milchige Trübung, die beim Umschütteln verschwindet; die Bromfärbung bleibt erst bestehen, wenn etwa 27 g Brom zugesetzt sind. Dampft man die Lösung nun ein, so entweicht eine äusserst stechend riechende, zu Thränen reizende Substanz (Brom-aceton?). Der auf dem Wasserbade verbliebene Syrup wird durch aufgeschlämmtes Silberoxyd entbromt und das Filtrat vom Bromsilber durch Schwefelwasserstoff entsilbert und eingedampft, wobei ein allmählich krystallinisch erstarrender Rückstand (0.7 g) verbleibt. In letzterem sind reichliche Mengen von Harnstoff enthalten, welcher durch Ueberführung in das schwer lösliche Oxalat $2\text{CON}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Ber. C 22.9; H 4.8; Gef. C 23.0; H 4.9) nachgewiesen wurde.

2. Verhalten des Acetonylphtalimids¹⁾.

In der Erwartung, aus dem Amidoaceton ein Mercaptol zu gewinnen, brachten wir eine Lösung des salzsauren Amidoacetons in stärkster Salzsäure mit Aethylmercaptan zusammen; allein es war weder nach längerem Stehenlassen des Gemisches in der Kälte noch nach 1 stündigem Erhitzen auf 100° eine schwefelhaltige Base nachzuweisen.

Dagegen erhält man ein Derivat des gewünschten Mercaptols auf folgendem Wege:

2 g Acetonylphtalimid in 10 ccm 90 procentiger Essigsäure werden mit Aethylmercaptan versetzt und unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt; das Gemisch trennt sich dabei in zwei Schichten und liefert, wenn das überschüssige Mercaptan verdunstet ist, einen Krystallbrei. Aus Alkohol schiesst die neue Substanz in farblosen, briefcouvertähnlichen Tafeln vom Schmelzpunkt $71\text{--}72^\circ$ an, welche nach einer Schwefelbestimmung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{O}_2$.

Procente: S 20.71.

Gef. » » 21.10.

Phtalimidoacetonäthylmercaptol $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \text{CH}_3$ darstellen.

Bei dem Versuch, aus der Phtalylverbindung das Amidoacetonäthylmercaptol durch Kochen mit starker Salzsäure zu gewinnen,

¹⁾ Acetonylphtalimid $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$ ist bei gewöhnlichem Luftdruck unter geringer Zersetzung, im Vacuum unzersetzt destillirbar. Vgl. im Uebrigen diese Berichte 21, 2684 und 26, 2198.

wurde gleichzeitig mit der Phtalsäure Aethylmercaptan abgespalten und Amidoacetonechlorhydrat erhalten.

III. Derivate des Diamidoacetons.

Das Diamidoacetone $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ ist von Rügheimer¹⁾ entdeckt worden, welcher es aus complicirten Condensationsproducten des Hippursäureesters, dem Dibenzamidodioxytetrol resp. dem Benzamidodioxytetrolin durch Spaltung gewonnen hat.

Wir haben einen anderen Weg zur Darstellung dieses Diamidoacetons eingeschlagen, auf welchem zunächst ein wohlcharakterisirtes Derivat der Base erhalten worden ist.

10 g Oxytrimethyldiphtalimid²⁾ $\text{CH}(\text{OH}) \cdot (\text{CH}_2\text{N} : \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ werden in 120 ccm Eisessig gelöst, auf das Wasserbad gestellt und allmählich mit einer Lösung von 4–5 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit wird sehr schnell grün und scheidet schon in der Hitze ein Krystallmehl ab; man lässt die Flüssigkeit sehr langsam erkalten, damit der Rest der Substanz sich ebenfalls als Krystallpulver abscheidet, während beim schnellen Erkalten ein schwer filtrirbarer Brei entsteht. Die neue Substanz besteht aus spitzrhombischen, wasserklaren Kryställchen vom Schmelzpunkt 264–268°; das Ausgangsmaterial schmilzt dagegen bei 205°.

Der Körper hat die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$.

Procente: C 65.5, H 3.5.

Gef. » » 65.5, » 3.6.

ist also durch Austritt von H_2 aus dem Oxytrimethyldiphtalimid entstanden und besteht aus

Diphtalimidoacetone $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$.

Er löst sich sehr schwer in den üblichen Lösungsmitteln.

In Folge seiner sehr geringen Löslichkeit lässt sich der Körper durch Salzsäure nur sehr schwierig in Phtalsäure und Diamidoacetone spalten: wir benutzten daher ein Gemisch von Eisessig und Salzsäure, welches jedoch nach 1½ stündigem Erhitzen auf 175° den Körper grösstentheils unverändert liess und ihn bei stärkerer Hitze (210°) tiefgehend unter Schwärzung und Bildung von Salmiak zerlegte.

Da sich nach älteren Erfahrungen die Phtalaminsäuren besser als die substituirten Phtalimide spalten lassen, haben wir das Diphtalimidoacetone in die zugehörige Säure übergeführt, indem wir es sehr

¹⁾ Diese Berichte 21, 3328; Rügheimer und Mischel, ebenda 22, 1955; vergl. auch ebenda 25, 1563.

²⁾ Goedeckemeyer, diese Berichte 21, 2689; Gabriel, ebenda 22, 224.

fein pulverisirten und durch Digestion mit 10 procentiger Kalilauge auf dem Wasserbade unter Umschwenken möglichst schnell lösten; aus der gelben, abgekühlten Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure zunächst ein zähes, sich zusammenballendes Harz aus. Die davon abgossene, farblose Flüssigkeit liess allmählich ein weisses Krystallpulver ausfallen, welches bei 105—107° schmolz, sich leicht in Ammoniak löste und offenbar die gewünschte Aminsäure, $\text{CO} \cdot (\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$, darstellt: denn ihre mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab auf Zusatz von Silbernitrat eine körnige, hellgraue Fällung, welche 35 pCt. Silber, d. h. annähernd den auf ein Silbersalz, $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_7$, berechneten Silbergehalt (34.4 pCt.) zeigte.

Die bei 105—107° schmelzende Aminsäure wird von starker Salzsäure leicht aufgenommen; aus dieser Lösung scheidet sich nach 2stündigem Kochen und darauffolgendem Erkalten eine krystallinische Masse ab, die grossentheils aus Phtalsäure besteht. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefert, selbst wenn man sie im Vacuum eindunstet, einen stark dunkel gefärbten krystallinischen Rückstand; er enthält zweifellos salzsaures Diamidoaceton, welches wir jedoch bei der geringen Menge des verfügbaren Materials nicht in reinen Zustand überzuführen vermochten; die erhaltene Lösung des Diamidoacetons zeigt starkes Reductionsvermögen: sie giebt mit Fehling'scher Flüssigkeit eine Anfangs rothgelbe, dann tiefschwarze Fällung.

Da unser Zweck, eine bequemere Darstellung des Diamidoacetons aufzufinden, auf dem angegebenen Wege nicht erreicht worden ist, haben wir die Untersuchung abgebrochen.

Das Diamidoaceton lässt sich aber sehr vortheilhaft durch Reduction des Diisonitrosoacetons $\text{NOH}:\text{CH}:\text{CO}:\text{CH}:\text{NOH}$ mit salzsaurer Zinnchlorürlösung herstellen: über diese Reaction wird Hr. stud. G. Kalischer in dieser Zeitschrift demnächst berichten.

IV. Derivate des Diacetonamins.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass die aus α -Amidoketonen entstehenden Thioharnstoffe im Momente ihrer Bildung die Elemente des Wassers verlieren und in Imidazolylmercaptane übergehen, z. B.

Es lag daher nahe, zu prüfen, ob auch andere Amidoketone, z. B. die β -Amidoketone wie das Diacetonamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH}_2$ zu ähnlichen Reactionen befähigt wären.

Mit Untersuchungen in der genannten Richtung beschäftigt, erfuhren wir von Hrn. W. Traube, dass er Versuche gleicher Art

anstellt; sie sind inzwischen in diesen Berichten¹⁾ veröffentlicht worden und zeigen, dass die vom Diacetonamin derivirenden Harnstoffe entweder im Moment ihrer Bildung freiwillig oder durch die Einwirkung von verdünnter Salzsäure in Anhydrokörper übergehen.

Um in das Arbeitsgebiet des Hrn. W. Traube nicht einzugreifen, haben wir unsere Versuche über die Harnstoffe aufgegeben und uns auf das Thiosemicarbazid des Diacetonamins beschränkt, welches wir in üblicher Weise wie folgt bereitetem.

Oxalsaures Diacetonamin wird mit Kalilauge erwärmt, die oben schwimmende Oelschicht der Base mit Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt; sie trübt sich und scheidet ein Oel ab, welches allmählich zu einer Krystallkruste erstarrt, während sich die überstehende Flüssigkeit mit Krystallen erfüllt. Die abgesogene und mit eiskaltem Alkohol gewaschene farblose Krystallmasse besteht aus

Diacetondithiocarbaminsäure $C_6H_{11}ONH_2 \cdot CS_2$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{13}NS_2O$.

Procente: C 44.0, H 6.8, S 34.5.

Gef. » » 44.1, 43.9, » 6.9, 7.1, » 33.5.

Der Körper schmilzt bei $119-120^\circ$ unter Schäumen, wird gelb und verharzt schliesslich durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade und löst sich leicht in warmem Alkohol.

Uebergiesst man den Schwefelkörper (10 g) mit 150 ccm kochendem Wasser, fügt eine Lösung von 9 g Sublimat hinzu und leitet nun Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so geht ein farbloses, widerlich riechendes Oel über, welches man dem Destillat mit Aether entzieht (ca. 4 g). Das Oel zerfällt bei der Destillation für sich in niedrig siedende Producte und einen schwarzen Rückstand und wurde daher für die Analyse nur durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure getrocknet. Es erwies sich als das erwartete

Diacetonsenföl, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NCS$.

Analyse: Ber. für $C_7H_{11}NOS$.

Procente: S 20.4.

Gef. » » 20.4.

Das Senföl verbindet sich mit Ammoniak zu einer krystallinischen Verbindung, welche offenbar mit Traube's Anhydrodiacetonsulfocarbamid identisch ist.

Uebergiesst man das Senföl mit wässriger Hydrazinlösung, so löst es sich zunächst unter freiwilliger Erwärmung, worauf das Ganze zu einer farblosen Krystallmasse geseht.

¹⁾ Diese Berichte 27, 277.

Das Product wird von heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigester aufgenommen, schiesst in derben, kalkspathähnlichen Krystallen an und schmilzt bei 148—151°. Es ist das erwartete

Diacetonthiosemicarbazid, $C_6H_{11}O.NH.CS.N_2H_3$:

Analyse: Ber. f. $C_7H_{15}N_3SO$.

Procente: C 44.5, H 7.9 C 22.2 pCt.
Gef. » » 44.4, 44.5, » 8.7, 8.2, » 22.8 »

Versetzt man eine Lösung von 2 g des Semicarbazids in 50 ccm heissem Wasser mit etwa 5 Tropfen 25procentiger Schwefelsäure und stellt die Flüssigkeit auf das Wasserbad, so senkt sich sehr bald ein schneeweisses Krystallpulver zu Boden; es wird nach einer Stunde abfiltrirt, löst sich wenig oder gar nicht in Alkohol und Nitrobenzol, sehr schwer in siedendem Eisessig, etwas besser in Xylol und schmilzt bei 211—214° zu einer trüben Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_{13}N_3S$.

Procente: C 49.1, H 7.6, N 24.6, S 18.8.
Gef. » » 48.6, » 7.8, » 24.6, » 19.0.

Die Verbindung möge, da sie um H_2O ärmer ist als das Ausgangsmaterial, als Anhydrodiacetonthiosemicarbazid, $C_7H_{13}N_3S$, bezeichnet werden. Für den Verlauf der Anhydrisirung des Semicarbazids, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2NH.CS.NH.NH_2$, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten, zwischen denen weitere Versuche entscheiden müssen.

197. G. Darier: Ueber Dinitrochrysin.

(Eingegangen am 27. März.)

Hr. Prof. Piccard war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, dass ich¹⁾ das von ihm erhaltene und als Nitrochrysin beschriebene Derivat irrthümlich als Mononitrochrysin angesehen habe. Ich bin dazu durch die Ueberschrift, Nitrochrysin, veranlasst worden und hatte übersehen, dass die von Piccard mitgetheilte Analyse auf Dinitrochrysin stimmt. Vermuthlich aus demselben Grund ist dasselbe auch in Beilstein's Handbuch als Mononitrochrysin aufgenommen. Obwohl Piccard den Schmelzpunkt nicht angiebt, glaube ich doch auf Grund der Bildung und der übrigen Eigenschaften annehmen zu dürfen, dass das von Piccard zuerst erhaltene Nitrochrysin mit dem von mir genauer untersuchten Dinitrochrysin identisch ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 21.