

XXI. Ueber Lacturaminsäure und Lac  $\gamma$ lharnstoff;von Dr. *Friedrich Urech*.

In der Absicht, die bei dem Aceton beobachtete eigenthümliche Reaction der Anlagerung der Elemente nascenter Blausäure und Cyansäure und Bildung des Acetonylharnstoffs \*) auch auf Aldehyd anzuwenden und auf diesem Wege einen *Lactylharnstoff* als unmittelbares Homologes des Hydantoïns darzustellen, zog ich es vor, den Körper zunächst auf einem anderen Wege, welcher voraussichtlich nicht so viele Nebenproducte liefern würde, zu bereiten und seine Eigenschaften vorerst festzustellen. Ich benutzte zu diesem Zwecke den von Menschutkin \*\*) zur Darstellung von aromatischen Uraminsäuren und auch von mir zur Umwandlung der Alpha-amidoisobuttersäure in Acetonuraminsäure eingeschlagenen Weg.

Reines Alanin, welches nach der Methode von Strecker aus Aldehydammoniak dargestellt worden war, wurde in das neutrale Sulfat verwandelt und dieses in wässriger Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Kaliumcyanat erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit viel Alkohol versetzt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt und der Analyse unterworfen.

I. 0,1362 Grm. gaben beim Verbrennen mit vorgelegtem Kupfer 0,0778  $H_2O$  und 0,1814  $CO_2$ .

II. 0,4286 Grm. wurden durch Glühen mit Natronkalk zersetzt. Zur Absorption des Ammoniaks wurden 100 CC. Zehntelnormalschwefelsäure vorgelegt und nach geschehener Ueberführung alles Ammons dieselbe mit Zehntelnormalnatron zurücktitrirt. Da hierbei von letzterem 36,4 CC. verbraucht

\*) Diese Annalen **164**, 255.

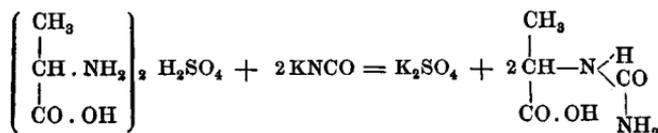
\*\*) Daselbst **153**, 83.

wurden, so waren 63,6 CC. Säure durch Ammoniak gesättigt worden. Die in demselben enthaltene Stickstoffmenge betrug also 0,08904 Grm.

Diese Resultate entsprechen durchaus der erwarteten Formel  $C_4H_8N_2O_3$  :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>4</sub>	36,36	36,32	—
H <sub>8</sub>	6,08	6,35	—
N <sub>2</sub>	21,21	—	20,77
O <sub>3</sub>	36,35	—	—
	<hr/> 100,00.		

Die *Lacturaminsäure*, nach der Gleichung



entstanden, bildet weisse krystallinische Massen von undeutlichen Formen, löst sich nicht gerade leicht in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Bei 155° schmilzt sie unter Zersetzung.

Von ihren Salzen wurden dargestellt :

*Kupferlacturaminat*. — Durch Sättigen der Säurelösung mit Kupfercarbonat erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche unter dem Exsiccator zu einer amorphen smaragdgrünen Masse eintrocknet.

*Bleilacturaminat*  $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$ . — Die Säurelösung wurde mit überschüssigem Bleicarbonat kochend gesättigt und das Filtrat langsam eingedunstet. Es scheiden sich farblose Krusten des Bleisalzes aus, welche weiterer Reinigung nicht bedürfen.

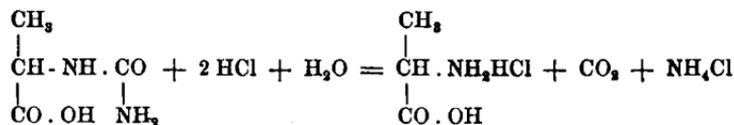
0,2286 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° 0,0168 oder 7,35 pC. Wasser. Die Formel  $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb + 2H_2O$  verlangt 7,13 pC.

Der Rest von Trockensubstanz (0,2100 Grm.) ergab bei der mit allen Cautelen ausgeführten Bleibestimmung 0,0928 oder 44,19 pC. Metall, gemäß der Formel  $(C_4H_7N_2O_3)_2Pb$ , welche 44,13 pC. erfordert.

*Silberlacturaminat*  $C_4H_7N_2O_3Ag$ . — Vermischt man eine genau mit Natron neutralisirte nicht zu verdünnte Lösung von Lacturaminsäure mit Silbernitrat, so krystallisirt allmählig das Silbersalz in doppelkeulenförmig oder zu Büscheln verwachsenen Nadeln aus, welche frei von Krystallwasser sind und sich nicht gerade schwer lösen.

0,1006 Grm. verloren im Luftbade nicht an Gewicht. Beim allmählichen Verbrennen hinterließen sie 0,0454 Grm. metallisches Silber oder 45,13 pC. gegenüber dem von der Formel  $C_4H_7N_2O_3Ag$  verlangten Gehalte von 45,19 pC.

*Spaltung der Lacturaminsäure durch Salzsäure.* — Es wurden 0,2664 Grm. der Säure mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohre einige Stunden lang auf  $150^{\circ}C$ . erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure unter Druck. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Platinchlorid eingedampft und der Rückstand mit Aether und Alkohol ausgezogen. Es hinterblieben 0,204 Grm. Platin aus dem erhaltenen Platinsalmiak, entsprechend 11,15 pC. Stickstoff, d. h. fast genau die Hälfte des Gesamtgehaltes der Säure. Der ätherisch-alkoholische Auszug wurde mit Wasser versetzt, durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit, filtrirt und verdunstet. Ich erhielt auf diese Weise sehr zerfließliches salzsaures Alanin, aus welchem Alanin mit seinen charakteristischen Eigenschaften wieder gewonnen wurde. Die Spaltung findet demnach gemäß der Gleichung



statt. Die dem entsprechende, als Salmiak austretende Stickstoffmenge sollte 10,61 pC., anstatt der gefundenen 11,15 pC. betragen.

*Einwirkung erhöhter Temperatur auf Lacturaminsäure.*

— Die Lacturaminsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser ganz wie die Acetyluraminsäure, indem sie in das betreffende Hydantoïn übergeht.

0,7918 Grm. Substanz wurden in einem kleinen Destillirkölbchen mit angeschmolzenem Rohre sehr allmählig im Oelbade bis auf 140° erhitzt, so lange in dem von Zeit zu Zeit getrockneten Rohre sich noch Wasser condensirte. Darauf wurde das Kölbchen äußerlich gereinigt und zeigte nun einen Gewichtsverlust von 0,1010 Grm. Es waren daher 12,76 pC. Wasser oder nahezu ein Molecul (13,64 pC. berechnet) ausgetreten. Kohlensäureentwicklung liefs sich während des langsamen Erhitzens nicht beobachten. Es hinterbleibt im Kölbchen eine zähe hellgelbe Flüssigkeit, welche erst nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, sofort aber, wenn etwas Wasser hinzugefügt wird. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol läfst sich der neue Körper leicht rein in blumenkohlartigen Warzen und Krusten erhalten, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich reichlich, in Aether nicht lösen und bei 125° schmelzen. Der Geschmack ist bitterlich, gegen Lackmus verhält sich die Lösung indifferent.

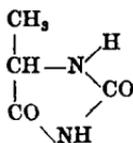
Die Analyse ergab Folgendes :

- I. 0,1603 Grm. Substanz lieferten, mit vorgelegtem Kupfer verbrannt, 0,0833 Wasser und 0,2490 CO<sub>2</sub>.
- II. 0,1350 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk aus dem erhaltenen Platinsalmiak 0,2345 metallisches Platin.

Diese Zahlen entsprechen der Formel C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>4</sub>	42,10	42,36	—
H <sub>6</sub>	5,26	5,77	—
N <sub>2</sub>	24,56	—	24,63
O <sub>2</sub>	28,08	—	—
	<hr/> 100,00.		

Der Körper ist daher *Lactylharnstoff*, das nächste Homologe des Hydantoins :



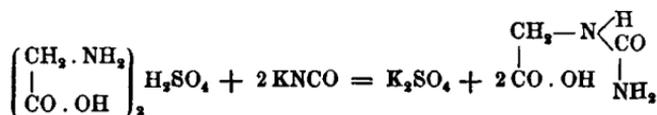
Zürich, Juli 1872.

*Nachtrag.* *Hydantoinsäure* durch *Einwirkung* von *nascenter Cyansäure* auf *Glycocoll* (vgl. Heintz, diese *Annalen* **135**, 65). — Dafs auch die *Hydantoinsäure* durch *Einwirkung* von *Glycocollsulfat* auf *Kaliumcyanat* entsteht, liefs sich leicht durch einen vor der eben mitgetheilten Arbeit angestellten Versuch beweisen.

Ich behandelte aus etwa 2 Grm. *Glycocoll* dargestelltes reines Sulfat mit einem geringen Ueberschufs von *Kaliumcyanat* in erwärmter Lösung, fügte sodann etwa die Hälfte des Volums *Alkohol* hinzu, filtrirte von dem abgedehnten *Kaliumsulfat* ab und dampfte die Flüssigkeit zur Trockne ein. Der fast amorphe Rückstand wurde noch einige Male in fünfzigprocentigem *Weingeist* gelöst und das Filtrat verdampft. Die Säure nahm alsdann undeutlich krystallinische Structur an. Sie wurde in überschüssigem *Barytwasser* gelöst, der *Barytüberschufs* mit *Kohlensäure* entfernt und das etwas concentrirte Filtrat mit *Alkohol* gefällt. Das syrupartig ausfallende *Barytsalz* wurde noch zwei Mal aus der wässerigen Lösung durch *Alkohol* abgedehnt, bei 100° getrocknet und der feste Rückstand durch Glühen und Abrauchen von *Schwefelsäure* über der Asche in *Baryumsulfat* umgewandelt,

0,2567 Grm. Substanz hinterliefsen hierbei 0,1602 *Baryumsulfat*, entsprechend 0,094238 oder 36,71 pC. *Baryum*, während die Formel des *Baryumhydantoïnates*  $(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8)_2\text{Ba}$  36,93 pC. *Ba* verlangt.

Die Bildung der *Hydantoinsäure* aus *Glycocoll* geht also auch nach der Gleichung :



vor sich.

J. Wislicenus.