

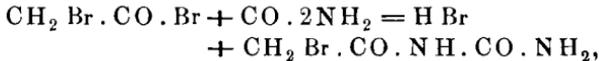
werden kann durch Chlor auf Aceton, wird hoffentlich aus dem Mitgetheilten hinlänglich folgen.

Utrecht, den 29. November 1872.

273. E. Mulder: Ueber Diglycolamidösäurediuramid.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Zur Synthese von Hydantoïn liess Baeyer*) Harnstoff einwirken auf Bromacetyl bromür, wobei entsteht Bromacetylharnstoff:



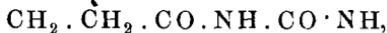
und Bromacetylharnstoff sollte dann nach Baeyer mit alkoholischem Ammoniak Hydantoïn geben:



Falls diese Reaction so verlief, sollte es vielleicht ziemlich leicht sein, Barbitursäure zu machen, denn β -Brompropionylbromür muss dann mit Harnstoff geben:

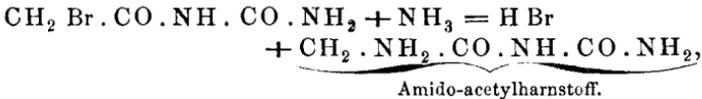


nämlich β -Brompropionylharnstoff, und mit alkoholischem Ammoniak ein Körper entstehen:

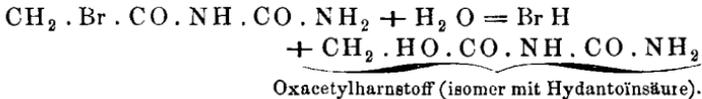


der ohne Zweifel leicht in Barbitursäure: $\text{CH}_2 . \text{CO} . \text{CO} . \text{NH} . \text{CO} . \text{NH}$ umzusetzen wäre.

Der Theorie nach muss jedoch Bromacetylharnstoff anfangs geben:



Derselbe könnte auch durch etwas Wasser im Alkohol zersetzt werden:



Es war also anzurathen, diese Reaction zu studiren, ehe die mühevollere Arbeit der Bereitung von Barbitursäure, ausgehend von β -Brompropionylharnstoff angefangen wurde. Bromacetylharnstoff wurde für diese Untersuchung nach der Methode von Baeyer gemacht. Das dazu nöthige Bromacetyl bromür wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Acetyl bromür in einer nicht zugeschmolzenen Röhre (anfangs

*) Ann. Ch. Ph. 130, 156.

wurde erhitzt bei 45—50°, sodann bei 50—60°, zuletzt bei 150° und destillirt), welche in einer zweiten etwas umgebogenen Röhre mündete (um etwas übergehendes Brom aufzunehmen). Der Bromacetylharnstoff ist leicht rein zu bekommen. Er wurde mit alkoholischem Ammoniak in einem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung blieb immer eine farblose Masse zurück*). Nach Baeyer wird alles aufgelöst, und giebt diese Auflösung nach Eindampfen, Behandeln des Zurückbleibenden mit wenig Wasser (um Bromammonium zu entfernen), eine gelb gefärbte Masse, welche in Wasser aufgelöst und entfärbt mit Bleihydroxyd, Filtration, Durchleiten von H²S, Filtration, beim Eindampfen Hydantoin giebt. Die in Alkohol unaufgelöste Masse, welche ich erhielt, wurde mit Alkohol gewaschen, und dann aus Wasser umkrystallisirt. Die Zahlen vieler Analysen stimmen nicht überein mit Hydantoin (für Analyse 6 war das rohe Produkt aufgelöst in verdünnter Salzsäure, und präcipitirt mit Ammoniak):

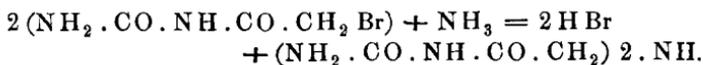
	Gefunden.						Hydantoin	Baeyer
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	fordert.	fand.
C	35,5	35,9	33,8	30,4	—	34,7	36.	36,3
H	6,0	5,9	5,5	6,0	—	6,0	4	4,2
N	—	30,2	—	—	33,2	33,5	28	—

Die Zahlen von 4 stimmen gut überein mit Amidoacetylharnstoff, welcher fordert:

C --- 30,7

H --- 5,9.

Die anderen Analysen stimmen jedoch hier mit nicht überein. Einige schienen mehr zu deuten auf die Reaction:



Dieser Körper fordert:

C 33,1

H 5,0

N 32,2.

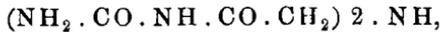
Um dies näher zu prüfen, wurde das Produkt, erhalten bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff, gewaschen mit Alkohol, aufgelöst in verdünnter Salzsäure (Hydantoin ist in Salzsäure nicht auflöslich), filtrirt von dem Unaufgelösten, das Filtrat präcipitirt mit Ammoniak, das Präcipitat mit Wasser gereinigt, wieder aufgelöst in verdünnter Salzsäure und Platinchlorid hinzugefügt (ohne oder mit etwas Alkohol). Es krystallisirt bald ein Salz in schönen Nadeln oder Prismen, oder in beiden Formen zugleich. Verschiedene Bereitungen gaben die folgenden Werthe:

*) Zeitschr. f. Ch. XIV, 693.

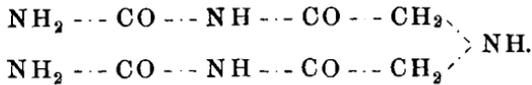
	1.	2.		3.	4.
		a.	b.		
K	17,0	16,8	16,8	—	—
H	3,2	3,0	3,2	—	—
N	16,5	—	—	—	—
Pt	—	—	—	23,4	23,2

2 [(NH₂ . CO . NH . CO . CH₂) 2 . NH . H Cl] Pt Cl₄ fordert.
 17,0
 2,8
 16,5
 23,3.

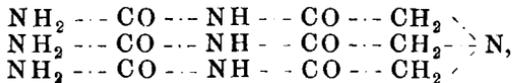
Analyse 2. giebt die Zahlen von Nadeln (a) und von Prismen (b) von einer und derselben Bereitung (die Prismen hatten sich später abgesetzt). Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff kann demnach gebildet werden ein Körper (siehe früher):



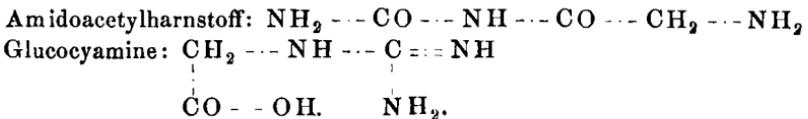
Diglycolamidsäurediuramid:



Mit Salmiak kann dieser Körper aus dem Platinsalz frei gemacht werden. Er ist farblos, krystallinisch, unauflöslich in Alkohol; wenig auflöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmen Wasser. Bei Behandlung des rohen Produkts mit verdünnter Salzsäure bleibt ein Gemenge zurück, sehr schwierig auflöslich in kochendem Wasser, woraus es jedoch umkrystallisirt werden kann. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure. Dieser Körper scheint zu sein: Triglycolamidsäuretriamid:



was übereinstimmt mit dem Gehalt an Stickstoff. Dieser Körper soll näher untersucht werden, und ebenso, ob aus der Mutterlauge des Platinsalzes (siehe oben) abzusondern ist: Amidoacetylharnstoff (bis jetzt unbekannt), isomer mit Glucoeyamin:



Utrecht, 29. November 1872.