

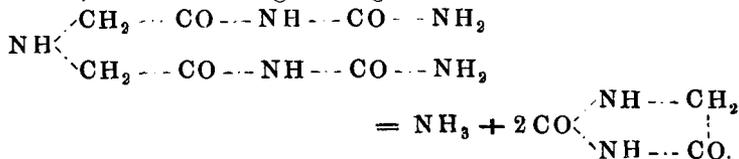
erhalten, während die Mutterlauge stark ammoniakalisch reagirt, und beim Eindampfen kein Hydantoin gab.

Diese Arbeit veranlasste Baeyer¹⁾ oben genannte Reaction zu wiederholen, und jetzt auch eine Stickstoffbestimmung von seinem Produkt ausführen zu lassen, während früher nur Kohlenstoff und Wasserstoff einmal ermittelt war.

Ausserdem giebt Baeyer für Hydantoin jetzt einen Schmelzpunkt an, der genügend mit dem übereinstimmt, welchen ich für diesen Körper angegeben habe.

Baeyer meint, dass bei meinen Versuchen zu wenig alkoholisches Ammoniak angewandt, dadurch nicht Alles gelöst wurde, während dies bei ihm wohl der Fall war, giebt jedoch keine Proportionen an.

Nimmt man mit Baeyer an, dass alkoholisches Ammoniak mit Bromacetylharnstoff — wenn auch sehr wenig — Hydantoin giebt, dann ist es im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen wahrscheinlich, dass die Bildung auf folgende Weise stattfindet:

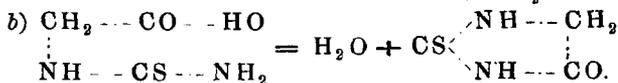
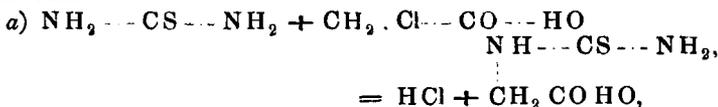


Auf jeden Fall würde die Ausbeute an Hydantoin zu gering sein, auf diesem Wege nach der Synthese der Kette



zu streben.

Schwefelhydantoin. Bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Schwefelharnstoff [Maly²⁾, Volhard³⁾] finden folgende Reactionen statt:



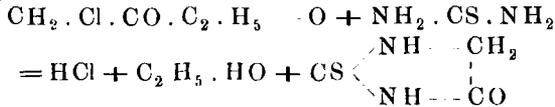
Mit Harnstoff lässt sich auf die Weise weder Hydantoin, noch Schwefelhydantoin machen, während mit Schwefelharnstoff der Schwefel sowohl die erste Reaction, als auch die Bildung einer geschlossenen

¹⁾ Diese Berichte VII, 612.

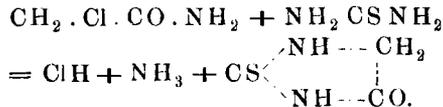
²⁾ Ann. Ch. Ph. 168, 133.

³⁾ Ann. Ch. Ph. 166, 383. J. f. pr. Ch. N. F. 9, 8.

$\text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O}$ und $\text{NH}_2 \text{---} \text{CS} \text{---} \text{NH}_2$ bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken zu lassen. Es trat wirklich eine Reaction ein, und zwar bildeten sich schöne, in Wasser lösliche Krystalle; die wässrige Auflösung derselben gab mit Ammoniak einen in Nadeln krystallisirende Körper, der sich aber als Schwefelhydantoin herausstellte:

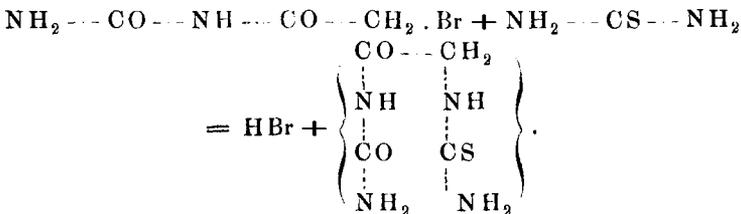


Monochloracetamid und Schwefelharnstoff gaben mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ein analoges Resultat, es wurde nämlich Schwefelhydantoin gebildet:



Das Streben zur Bildung einer geschlossenen Kette unter genannten Verhältnissen, insbesondere bei gewöhnlicher Temperatur ist gewiss höchst merkwürdig. Löst man Monochloressigsäure und Schwefelharnstoff in Alkohol oder Wasser auf, und lässt man beide Körper einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht Schwefelhydantoin — die einfachste Methode zur Bereitung dieser Verbindung.

Im Besitz eines grösseren Quantums reinen Bromacetylharnstoffs schien es mir erwünscht, sein Verhalten zu Schwefelwasserstoff kennen zu lernen. Diese Körper konnten auf folgende Weise auf einander einwirken:



Durch Entziehen von $\text{H}_2 \text{S}$ könnte dann:

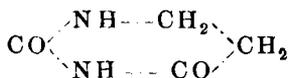


entstehen; nach einigen Chemikern vielleicht die Formel für Glucouril. Gleiche Gewichtsmengen von eben genannten zwei Körpern wurden mit Alkohol, worin sie löslich sind, bei $70 - 80^\circ$ erhitzt. Allmählig entsteht ein hellroth gefärbter Körper, der unlöslich in Alkohol, durch Kochen damit leicht von Schwefelharnstoff und Bromacetylharnstoff zu reinigen war. Dieser Körper wird bei $190 - 200^\circ$, auch bei Erhitzen mit Wasser zersetzt, während er in Alkohol und

Malonamid aber scheint zu wenig stabil zu sein, um durch Erhitzen in Malonimid übergehen zu können.

Cyanessigsäure gab in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas auch kein Malonimid. Malonsäureanhydrid, das ebenfalls gute Dienste für die Synthese der Barbitursäure erweisen könnte, scheint ebensowenig wie Malonimid bestehen zu können; und so ist denn Malonsäure augenblicklich für die Synthese von Barbitursäure unbrauchbar.

Glycerinsäure als Ausgangspunkt zur Bildung einer geschlossenen Kette. Wird Glycerinsäure in β -Jodpropionsäure, und dieses in β -Amidopropionsäure $\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HO}$ umgesetzt, so hat man in Letzterer vielleicht ein Mittel um die Kette:



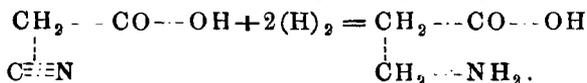
darzustellen, und folglich Barbitursäure und Alloxan. Wenn aber zwei Aethylenmilchsäuren:



bestehen, die geometrisch isomer sind, dann ist es möglich, dass zwei geometrisch isomere Verbindungen von der Formel:



bestehen, und es bliebe fraglich, ob die, welche man von Glycerinsäure ausgehend erhielte, wohl die erwünschte wäre. Dies könnte durch Addition von Wasserstoff zu Cyanessigsäure gemacht werden:



Mit dieser Untersuchung ist Herr van 't Hoff in meinem Laboratorium beschäftigt. Ist die Amidverbindung, von Cyanessigsäure ausgehend, identisch mit der durch Glycerinsäure erhaltenen, dann darf man annehmen, dass eine β -Amidopropionsäure besteht. Von dieser letzten Annahme wurde ausgegangen. Durch das Anbringen von vielen Veränderungen (die später mitgeteilt werden sollen) in der Bereitung von Glycerinsäure, β -Jodpropionsäure und β -Amidopropionsäure, bin ich im Stande mit einer grossen Quantität von letzterem Körper in reinem Zustande zu arbeiten. Zuerst wurde dessen Verhalten zu Cyanamid studirt. 2 Gewichtstheile β -Amidopropionsäure wurden mit 0.7 Gewichtstheilen Cyanamid in wenig Wasser gelöst, die Auflösung ammoniakalisch gemacht und einige Tage sich selbst überlassen. Als sich Nichts absetzte, wurde die Mischung unter einen Exsiccator gestellt. Bald darauf bildete sich eine Kruste gut geformter und glänzender Krystalle, die zwischen Filtrirpapier von Mutterlauge gereinigt, einer Analyse unterworfen wurden, die für die Zusammensetzung ergab:

