

spaltene Wasser dürfte indessen nicht insgesamt als Krystallisationswasser in der ursprünglichen Substanz vorhanden sein und wohl die Formel der Säure  $C_{36}H_{62}O_4$  eher als die richtige zu betrachten sein.

Ich habe nicht versucht, dem kautschukähnlichen Körper oder seinen Derivaten eine rationelle Formel zu geben und wollte die vorstehenden Resultate, zu deren Erlangung ich selbst und mein Assistent, Dr. Edgar Everhart, sehr beträchtliche Zeit verwendet haben, nur mittheilen in der Hoffnung, dass vielleicht irgend einer durch Wiederaufnahme der Untersuchung mit so grossen Materialmengen, als man eventuell durch fraktionirte Destillation oder auf andere Weise erhält, zu homogenen Körpern gelangen wird.

#### 56. Albert R. Leeds: Ueber Acroleinureid mit Bemerkungen zu Hugo Schiff's Mittheilungen über condensirte Ureide.

(Eingegangen am 21. December 1882; verl. i. d. Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Herr H. Schiff führt (diese Berichte XV, 1393) meine Behauptung<sup>1)</sup>, dass die von ihm als Acryldiureid,  $(CON_2H_3)_2C_3H_4$  (Ann. Chem. Pharm. 151, 203) beschriebene Substanz in Wirklichkeit Acrylureid,  $CO(NH)_2C_3H_4$ , ist, darauf zurück, dass ich nicht seine Originalarbeit, sondern nur ein irriges Extrakt daraus vor Augen hatte. Ich möchte nun constatiren, dass dies nicht der Fall war und dass die nicht krystallinische, weisse Substanz, welche ich durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Harnstoff auf Acrolein erhielt und nach der Formel  $CO(NH)_2 \cdot C_3H_4$  zusammengesetzt fand, identisch mit der ist, welche bei der Behandlung einer wässrigen Lösung von Harnstoff mit Acrolein entsteht, wie es von Hrn. Schiff beschrieben ist und welcher er irrthümlich die Formel  $(CON_2H_3)_2 \cdot C_3H_4$  zuertheilt. In seiner Originalarbeit ist weder von der so erhaltenen Verbindung noch von der weissen, porzellanartigen, innig mit Acrolein verbundenen Substanz eine genügende Analyse vorhanden, welche er als zu gleicher Zeit entstehend bezeichnet und welcher er den Namen Diacryltriureid zuertheilt. Die zur Gewinnung der letzteren Verbindung, die Behandlung pulverisirten Harnstoffs mit Acrolein ohne Anwendung von Lösungsmitteln, gebrauchte Methode konnte wohl nur eine unreine Substanz erzeugen, während Hr. Schiff weder bei der Verarbeitung dieser noch der anderen condensirten Ureide die gewöhnliche Vorsicht übte, die Verbindungen im Zustande der Reinheit zu isoliren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1159.

Zur Stütze seiner in der Originalmittheilung befindlichen irrigen Schlussfolgerungen bringt Hr. Schiff folgende Argumente herbei. In erster Linie führt er an, dass er mit Hülfe eines Vergrößerungsglases zwei Substanzen, von denen die eine gelb und amorph, die andere weiss und augenscheinlich krystallinisch war, aus der durch direkte Einwirkung von Acrolein erhaltenen Masse zu isoliren vermochte, nachdem dieselbe sich langsam während des Verlaufs von vierzehn Jahren umgesetzt hatte. Die beiden unreinen Substanzen wurden dann analysirt, und zwar enthielt die erstere 46.81 pCt. Kohlenstoff und 7.09 pCt. Wasserstoff, die zweite 45.15 pCt. Kohlenstoff und 6.54 pCt. Wasserstoff. Aus diesen Analysen schliesst Hr. Schiff mittelst eines sehr verwickelten Processes induktiver Logik, dass das Gemenge aus nicht weniger als drei verschiedenen Substanzen bestand, nämlich: — Acrylureid, welches 49.0 pCt. Kohlenstoff und 6.1 pCt. Wasserstoff verlangt — Acryldiureid mit 38 pCt. Kohlenstoff und 6.3 pCt. Wasserstoff — zusammen mit Acrylharz, enthaltend 60—61 pCt. Kohlenstoff und 7—7.5 pCt. Wasserstoff.

In seiner Originalarbeit, auf welche Hr. Schiff mich hingewiesen hat, führt er an, beim Behandeln einer starken alkoholischen Lösung von Harnstoff mit Oenanthol Oenanthdiureid,  $C_9H_{20}N_4O_2$  (Analysen werden nicht gegeben), als einen krystallinischen Körper erhalten zu haben, welcher bei  $166^\circ$  zu einem gelben Oel schmolz; ferner dass er durch Einwirkung von Oenanthol auf Krystalle von Harnstoff Diönanthtriureid,  $C_{17}H_{36}N_6O_3$  (Analysen werden nicht gegeben), als einen krystallinischen Körper erhalten habe, welcher bei  $162^\circ$  zu einem gelben Oel schmolz. Wurden diese beiden Oenanthureide von Neuem mit geringen Mengen von Oenanthol behandelt, so trat Wasser aus und das Ureid verwandelte sich in eine weiche hornartige Masse, aus welcher sich durch Pulverisiren und Extraktion mit Aether Triönanthtetrureid,  $C_{25}H_{52}N_8O_4$ , als ein gelbes Pulver mit dem Schmelzpunkt von etwa  $155^\circ$  und Pentönanthhexureid,  $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$ , eine hornartige Masse mit dem ungefähren Schmelzpunkt  $150^\circ$ , erhalten liessen.

Wenn man das Rohprodukt von der Bereitung dieses Hexureides mit Alkoholäther und das Extrakt mit Aceton behandelt, so erhält man eine gelatinöse Masse, welche sich in Alkohol löst. Bei einem gewissen Concentrationsgrad erstarrt die Flüssigkeit zu einer leinartigen Masse, welche dann zu einem spröden Lack eintrocknet. Letzterer enthält nach Schiff zwölf Moleküle Harnstoff mit den Resten von elf Molekülen Oenanthol vereinigt, oder:



	Theorie	Gefunden
C	60.1	60.5 pCt.
H	10.1	10.9 »

Aber warum sollte nicht, den Schlussarten von Hrn. Schiff gemäss, dieser Lack aus sechszehn Molekülen Harnstoff bestehen, welche mit fünfzehn Molekülen Oenanthol verbunden sind? besonders da die letztere Annahme besser mit seinen eigenen analytischen Resultaten übereinstimmt:



	Theorie	Gefunden
C	60.5	60.5 pCt.
H	10.2	10.9 »

Unnötig ist es hier das Benzodiönanthtetrureid,  $C_{25}H_{44}N_8O_4$ , und das Benzotetrönanthhexureid,  $C_{41}H_{76}N_{12}O_6$ , zu erörtern. Die beigebrachten Analysen stimmen zwar hinreichend genau zu diesen Formeln, sie passen aber ebenso zu anderen Formeln, welche man mit demselben Recht auswählen könnte, und muss man nach alledem nur geringen Werth den Analysen eines Körpers beimessen, welcher als dem getrockneten Fibrin (!) ähnliche Substanz hingestellt wird und dessen Reinheit im Uebrigen nicht erwiesen ist.

Alle vorstehenden und ebenso die weiteren Arbeiten des Hrn. Schiff über Anisureid, Salicylureid, Aethylsalicylureid, Aethylidenharnstoff u. s. w. müssen wiederholt und ihre Resultate bestätigt werden, bevor seine Ansichten über die Constitution dieser condensirten Ureide als annehmbar betrachtet werden können.

Hoboken, U. S.

### 57. C. Duisberg: Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester.

(Eingegangen am 15. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bisher durch die Erfüllung meiner militärischen Dienstpflicht an jeglicher Privatarbeit gehindert, finde ich erst jetzt einige Musse, die bereits im September vorigen Jahres im chemischen Universitätslaboratorium zu Jena beendete Fortsetzung meiner Arbeit: »Ueber Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters<sup>1)</sup>« zu veröffentlichen, sowie auf die vor längerer Zeit erschienenen Erwiderungen der Herren E. Lippmann<sup>2)</sup> und M. Conrad<sup>3)</sup> zu antworten.

Was zuerst jene Abhandlung E. Lippmann's: »Ueber die Anlagerung von Brom an Acetessigester« betrifft, so möchte ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1378. Ann. Chem. Pharm. 213, 133.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2142.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2133.