

52. Robert Behrend: Ueber die Condensation von Körpern der Harnstoffgruppe mit Acetessigäther.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. Februar.)

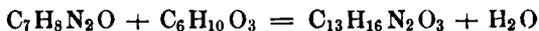
Im Anschluss an die von mir (Ann. Chem. Pharm. 229, 1) veröffentlichte Untersuchung über die Condensation von Acetessigäther mit Harnstoff habe ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten anderer Körper der Harnstoffgruppe gegen Acetessigäther angestellt.

Phenylharnstoff vereinigt sich unter Wasseraustritt mit Acetessigäther, wenn man die beiden Körper unter Zusatz von etwas Aether im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° erhitzt. Der ölige Röhreninhalt wird mit verdünnter, kalter Natronlauge gewaschen, mit Aether aufgenommen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Condensationsproduct als gelbes Oel, welches nicht unzersetzt destillirbar ist.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$
C	62.9	62.9 pCt.
H	6.5	6.4 »
N	11.5	11.3 »

Die Reaction ist also im Sinne der Gleichung:



verlaufen.

Bei der Verseifung mit Alkalien wird der Aether völlig in Aceton, Alkohol, Kohlensäure und Anilin gespalten, bei der Verseifung mit Säuren werden neben den genannten Producten beträchtliche Mengen von Carbanilsäureäther gebildet.

Letzterer schmolz bei 51° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

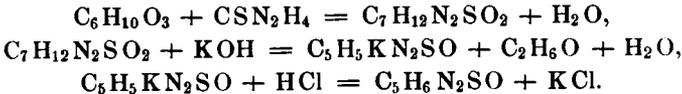
	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C	64.9	65.5 pCt.
H	6.6	6.7 »
N	9.2	8.5 »

Hr. R. List hat gefunden, dass sich Sulfoharnstoff mit Acetessigäther vereinigt, wenn man die alkoholische Lösung der Körper mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die Lösung geseht in einigen Tagen zu einem festen, aus asbestartigen Nadeln bestehenden Brei. Der entstandene Aether ist sehr unbeständig und daher nicht isolirbar. Verseift man das rohe Product mit alkoholischem Kali, so erhält man ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Kalisalz von der Zu-

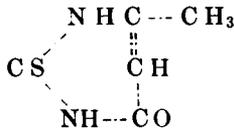
sammensetzung $C_5H_5KN_2SO$. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Salzsäure zersetzt, wobei sich ein in Wasser sehr schwerlöslicher, wohl krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $C_5H_6N_2SO$ ausscheidet.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_2SO$
C	42.2	42.3 pCt.
H	4.6	4.2 »
N	20.0	19.7 »
S	22.9	22.5 »

Derselbe entspricht dem Methyluracil, von dem er sich durch Vertretung des Harnstoffrestes durch den Sulfoharnstoffrest unterscheidet. Seine Entstehung wird veranschaulicht durch die Gleichungen:



Nach Analogie mit dem Methyluracil kommt ihm folgende Structurformel zu:



Der Körper erweist sich als identisch mit der von Nencki und Sieber (Journal. f. pr. Chem. (II) 25, 72) erhaltenen Verbindung. Wie jene liefert er ein Silbersalz von der Formel $C_5H_4Ag_2N_2SO$.

	Gefunden	Berechnet
Ag	60.0	60.7 pCt.

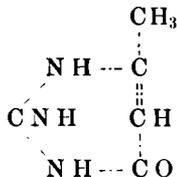
Die Einwirkung von Guanidin auf Acetessigäther ist von Herrn A. Köhler studirt worden.

Man erhält ein dem Methyluracil entsprechendes Product, wenn man Guanidincarbonat mit Acetessigäther in alkoholischer Lösung einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Reaction geht im Sinne der Gleichung:



vor sich.

Nach Analogie mit dem Methyluracil ist der Verbindung die Structurformel:



zuzuertheilen.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	47.9	48.0 pCt.
H	5.8	5.6 >
N	33.9	33.6 >

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; sehr schwer in Alkohol. Aus Wasser krystallisirt er in prismatischen Nadeln. Er besitzt zugleich die Eigenschaften einer Säure und einer Base; in Säuren wie Alkalien löst er sich mit gleicher Leichtigkeit. Mit Salzsäure liefert er ein schön krystallisiertes Chlorhydrat.

Die Untersuchung der Einwirkung von Acetessigäther auf substituirte Sulfoharnstoffe, Biuret, Cyanamid, Urethane und Allophansäureäther, sowie das genauere Studium der Eigenschaften der erhaltenen Condensationsproducte ist gleichfalls in Angriff genommen.

Leipzig. Physikalisch-Chemisches Institut. 4. Februar 1886.

53. Heinrich Kiliani: Ueber das Cyanhydrin der Lävulose.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Inhalt meiner früheren Mittheilung über den gleichen Gegenstand¹⁾ kann jetzt nach verschiedenen Richtungen hin ergänzt werden.

Betreffs der Darstellung des Cyanhydrins habe ich es bei späteren Versuchen vortheilhaft gefunden, die auf dem Saugtrichter gesammelte Krystallmasse nach Entfernung der Hauptmenge der Mutterlauge nochmals in einen Kolben zu bringen, in diesem mit absolutem Alkohol tüchtig zu schütteln und schliesslich wiederholt dem Absaugen bezw. Auswaschen zu unterwerfen. Auf diese Weise kann man auch grössere Massen von Cyanhydrin völlig von der Mutterlauge befreien und dann direct im Vacuum trocknen. Ein Abpressen der Krystalle ist nicht zu empfehlen, weil dieselben regelmässig noch geringe Mengen von freier Blausäure enthalten, wodurch das im Presspapier vorhandene Eisen in Berlinerblau verwandelt wird, welches dem Präparate hart-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3066.