

Über das sogenannte Carbothiacetonin

von

Johann Heilpern.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. April 1896.)

Hlasiwetz hat im Anschluss an seine Untersuchungen über das Asa foetida-Öl die Producte der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aceton und Mesityloxyd bei Gegenwart von Ammoniak¹ bearbeitet und hat gefunden, dass dabei ein schwefelhaltiger, krystallinischer Körper entsteht, dem er die Formel $C_{30}H_{32}N_6S_9$ ertheilt. Derselbe wird durch Salzsäure in die Verbindung $C_{36}H_{72}N_{10}S_6$ übergeführt.

Städeler² hat bei Behandlung einer mit Ammoniak gesättigten Acetonlösung mit Schwefelwasserstoff einen schwefelhaltigen, als Thiacetonin ($C_{18}H_{19}NS_4$) bezeichneten Körper erhalten. Die von Hlasiwetz gewonnene Substanz betrachtet er als Carbothiacetoninsulphhydrat und denkt sich die Bildung dieser Verbindung dadurch, dass das aus Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehende sulfocarbaminsaure Ammoniak mit Aceton das Carbothioacetonsulphhydrat ($C_{20}H_{20}N_2S_8$) liefert.

Mulder³ dagegen, welcher die Einwirkung von trisulfocarbonsaurem und sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Aceton studirte, ist der Ansicht, dass die von Hlasiwetz erhaltene Substanz trisulfocarbonsaures Acetonin darstellt. Als Acetonin bezeichnet Städeler die Base $C_9H_{18}N_2$, welche durch Zersetzung des schwefligsauren Acetonammoniaks entsteht.

¹ Ann. der Chemie und Pharm. 76, 294.

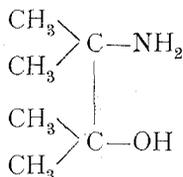
² Ann. der Chemie und Pharm. 111, 311, 316.

³ Ann. der Chemie und Pharm. 111, 228.

Heintz¹ kommt endlich auf Grund seiner Untersuchungen über das Diacetonamin und Triacetonamin zu der Folgerung, dass das Acetonin Städeler's keinen einheitlichen Körper, sondern ein Gemisch von Diacetonamin und Triacetonamin darstellt. Mit dem Nachweis der Nichtexistenz des Acetonins wurde selbstverständlich die Ansicht Städeler's über die Constitution des von Hlasiwetz zuerst erhaltenen schwefelhaltigen Productes hinfällig. Heintz fand überdies, dass der nach dem Verfahren von Hlasiwetz dargestellte Körper als ein Gemenge von mindestens zwei Substanzen betrachtet werden muss, deren Trennung ihm nicht gelang.

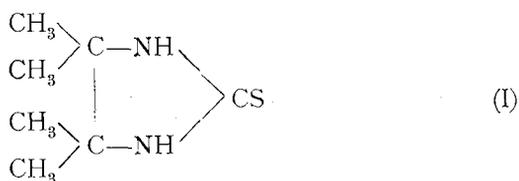
Diese verschiedenen, sich widersprechenden Angaben haben mich veranlasst, die Einwirkungsproducte des Schwefelkohlenstoffes auf Aceton bei Gegenwart von Ammoniak neuerdings zu untersuchen, und ich will in den folgenden Blättern über die Ergebnisse meiner Arbeit berichten, muss aber gleich vorausschicken, dass keiner der genannten Forscher die schwefelhaltige Substanz in reinem Zustande gehabt hat, und dadurch sind die Differenzen in den Angaben bedingt.

Die schwefelhaltige Verbindung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und Aceton gebildet wird, ist nach der Formel $C_7H_{14}N_2S$ zusammengesetzt und soll als Pinakolylsulfoharnstoff bezeichnet werden. Die Entstehung derselben dürfte dadurch zu Stande kommen, dass das Aceton durch das sulfocarbaminsaure Ammon, das bei der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff erst entsteht, zu einer pinakonartigen Verbindung



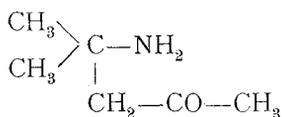
reducirt, beziehungsweise condensirt wird. Dieses so vorgebildete Product würde durch das gleichzeitig gebildete Schwefelcyanammonium in Pinakolylsulfoharnstoff

¹ Ann. der Chemie und Pharm. 201, 202.

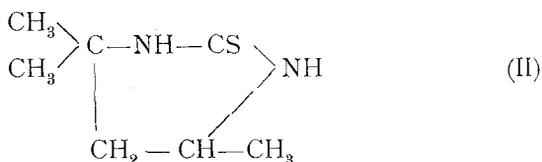


verwandelt werden.

Es wäre aber auch möglich, dass die Bildung der Schwefelverbindung von obiger Zusammensetzung aus dem Diacetonin



erfolgt, dadurch, dass dasselbe durch die reducirende Wirkung des sulfo-carbaminsauren Ammoniaks und des Sulfo-cyanammoniums in den Körper von folgender Constitution



umgewandelt wird.

Eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln hätte sich durch die Untersuchung der entschwefelten Producte ergeben können. Da aber bei den verschiedenen Entschwefelungsversuchen, die ich durchgeführt habe, nur harzige oder nicht charakterisierbare Substanzen erhalten wurden, musste auf diesen Weg verzichtet werden. Mit günstigem Erfolge wurde jedoch die Frage nach der Constitution durch Oxydationsversuche erledigt. Der Pinakolylsulfoharnstoff wird durch Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Schwefel als Schwefelsäure unter Bildung von Kohlensäure zu Acetonylharnstoff¹ im Sinne der Gleichung

¹ Urech, Ann. der Chemie und Pharm. 264, 255. — Der Acetonylharnstoff ist in der Literatur auch als α -Oxyisobutylharnstoff bezeichnet, dürfte aber wohl besser Dimethylhydantoin oder α -Methyl- α -Lactylharnstoff genannt werden.

letzteren vereinzelte, farblose, stark glänzende Krystalle, die sich ziemlich rasch vermehren. Die ölige Schichte ist in der Regel nach 10 Tagen vollkommen verschwunden gewesen, die Lösung schied aber bei weiterem Stehen noch reichliche Mengen des krystallisirten Productes ab, und erst dann, als ich eine Vermehrung dieses letzteren nicht mehr beobachten konnte, was nach circa 3 Wochen der Fall war, habe ich die Aufarbeitung vorgenommen.

Die Ausscheidung (*A*) wurde von der äusserst übelriechenden Flüssigkeit (*B*) durch Absaugen getrennt und das Abgesaugte mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis das Ablaufende farblos erschien. Dieses Rohproduct bildet eine bräunlichgelbe, von klebrigen Beimengungen begleitete, krystallinische Masse, die selbst in heissem Wasser kaum löslich ist. Zur Entfernung der noch immer anhaftenden, widerlich riechenden Verunreinigungen wurde das Ganze in eine grosse Retorte gebracht und so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis die Destillate vollkommen geruchlos waren; dabei zerfiel die Substanz zu einem lockeren Pulver. Das so vorgereinigte Product wurde nunmehr mit Alkohol behandelt. In der Siedehitze löst sich fast Alles mit braungelber Farbe auf. Beim Erkalten scheidet die Lösung schwach gefärbte, glänzende Krystallkörner ab; aus den Laugen kann nach theilweisem Abtreiben des Alkohols noch eine weitere Quantität des Körpers erhalten werden. Die letzten Mutterlaugen endlich trocknen zu einer braunen, harzigen Masse ein, aus welcher charakterisirbare Producte nicht mehr abzuscheiden waren; die Menge derselben war jedoch ziemlich gering. Eine vollständige Reinigung der Substanz wird durch vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle erzielt, wobei der Schmelzpunkt endlich constant wird. Der so gewonnene Pinakolylsulfoharnstoff stellt ein lockeres Haufwerk farbloser, schwach glänzender Krystalle dar, die unter dem Mikroskop als kleine, vierseitige, zugespitzte Prismen erschienen. Die Ausbeute ist bei Einhaltung der angegebenen Darstellungsweise nicht ungünstig. Ich erhielt aus 720 g Aceton, welches in 16 Portionen verarbeitet wurde, trotz der ziemlich verlustbringenden Reinigung 220 g reinen Pinakolylsulfo-

harnstoff. Derselbe ist zumeist von schwach gelblichweisser Farbe, vollkommen geruchlos und zeichnet sich durch seinen intensiv bitteren Geschmack aus. Während er in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich ist, nehmen Alkohol und Äther, Essigäther, Aceton und Chloroform denselben in der Hitze leicht auf, ebenso Salzsäure und Essigsäure. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde zu 240—243° C. (uncorr.) gefunden. Dabei beobachtet man, dass schon bei circa 210° schwache Gelbfärbung eintritt. Da die Verbindung Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurückhielt, so wurden die für die Analysen verwandten Proben anhaltend bei der Temperatur von 100° C. im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Resultate sind:

- I. 0·2127 *g* Substanz gaben 0·4133 *g* Kohlensäure und 0·1531 *g* Wasser.
- II. 0·1733 *g* Substanz gaben 0·3390 *g* Kohlensäure und 0·1296 *g* Wasser.
- III. 0·1848 *g* Substanz gaben 30·5 *cm*³ Stickstoff bei 23·5° C. und 754·7 *mm*.
- IV. 0·2167 *g* Substanz gaben 32·8 *cm*³ Stickstoff bei 16° C. und 751·0 *mm*.
- V. 0·1705 *g* Substanz gaben 0·2541 *g* Baryumsulfat.
- VI. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·2623 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	52·99	53·34	—	—	—	—
H	7·99	8·31	—	—	—	—
N	—	—	18·15	17·43	—	—
S	—	—	—	—	20·47	19·96

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass die Verbindung sauerstofffrei ist und rechnet sich die Formel $C_7H_{14}N_2S$. Dieselbe verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	53·16	53·16
H	8·85	8·15
N	17·73	17·79
S	20·25	20·22

Die angegebene Formel habe ich durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode controlirt. Als Lösungsmittel wurde Phenol verwendet.

g Phenol	g Substanz	Auf 100 g Lösungsmittel g Substanz	Beobachtete Depression	Constante	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
16·0050	0·3968	2·48	0·565	70	173·3	158

Der Pinakolylsulfoharnstoff ist indifferent, insofern er nämlich weder mit Säuren, noch mit Metallsalzen Verbindungen eingeht. Löst man die Substanz in concentrirter Salzsäure auf und lässt die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure langsam abdunsten, so bildet sich eine firnisartige Masse, die nach Zugabe von Wasser eine reichliche krystallinische Abscheidung liefert, welche sich jedoch als unveränderte Substanz durch den Schmelzpunkt zu erkennen gab. Ebenso wenig gelang es, eine Platindoppelverbindung des offenbar sehr zersetzlichen Chlorhydrates zu erhalten.

Einwirkung von Jodäthyl. Die Substanz wurde mit etwa der dreifachen Menge Jodäthyl im Einschmelzrohr erhitzt, wobei erst bei der Temperatur von 130° C. eine Einwirkung stattfindet. Nach etwa 3 Stunden ist der Röhreninhalt in eine braune, dickliche Masse verwandelt, die sich in Wasser nach dem Abdunsten des Jodäthyls vollkommen auflöst. Da aus der Lösung krystallisirte Producte nicht zu erhalten waren, habe ich die wässrige Flüssigkeit mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt, um die entsprechende Chlorverbindung zu gewinnen. Dieselbe stellt nach dem Abdunsten des Lösungsmittels einen schwach gelb gefärbten Syrup dar, welcher nach längerem Stehen zu einer firnisartigen Masse eintrocknet.

Platindoppelverbindung. Die Lösung dieser Chlorverbindung in verdünnter Salzsäure mit Platinchlorid versetzt bildet beim Abdunsten kleine Krystallblätter. Dieselben werden nach dem Umkrystallisiren in Form orangerother, kleiner Tafeln erhalten, die bei der Temperatur von 161—163° C. (uncorr.), ohne Zersetzung zu erleiden, schmelzen. Die Platinbestimmung,

die ich ausgeführt habe, macht es wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf den Pinakolylsulfoharnstoff ein Wasserstoff durch Äthyl vertreten wird und demzufolge die Platinverbindung die Formel $[C_7H_{13}(C_2H_5)N_2S + HCl]_2 + PtCl_4$ besitzt. Die Platinbestimmung, die mit der im Vacuum bei $100^\circ C$. getrockneten Substanz vorgenommen wurde, ergab:

0·2932 g Substanz gaben 0·0726 g Platin.

In 100 Theilen:

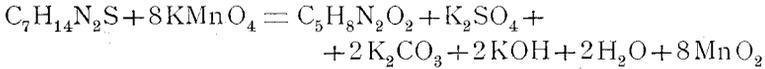
	Gefunden	Berechnet
Pt	24·42	24·87

Die Äthylverbindung des Pinakolylsulfoharnstoffs gibt auch mit Goldchlorid eine schön krystallisirte Doppelverbindung, welche jedoch ausserordentlich zersetzlich ist und beim Umkrystallisiren Gold abscheidet. Deshalb habe ich eine Analyse des Körpers nicht ausgeführt.

Da gut charakterisirbare Substitutionsproducte aus dem Pinakolylsulfoharnstoff nicht zu erhalten waren, so habe ich Versuche ausgeführt, den Schwefel zu entfernen. Zu diesem Ende wurde die Verbindung mit metallischem Kupfer, mit Zinn und Salzsäure, mit Jodwasserstoffsäure unter den verschiedensten Verhältnissen in Reaction gesetzt. Bei all' diesen Processen fand Abspaltung von Schwefel, beziehungsweise Austritt von Schwefelwasserstoff statt; die entschwefelten Producte indessen waren meist von harziger Beschaffenheit oder so zersetzlich, dass eine nähere Untersuchung nicht ausgeführt werden konnte. Natriumamalgam, das auch in Verwendung gezogen wurde, greift die Verbindung trotz anhaltender Einwirkung nicht an. Durch Brom wird die Substanz bei Gegenwart von Wasser schon in der Kälte angegriffen. Wendet man so viel desselben an, bis die Lösung braun gefärbt ist, so lässt sich in derselben freie Schwefelsäure nachweisen; das daneben entstehende Zersetzungsproduct ist jedoch nicht in brauchbare Formen zu bringen gewesen.

Einen besseren Erfolg hatten Oxydationsversuche, wobei sich die Anwendung von Kaliumpermanganat als vortheilhaft

erwiesen hat. Der Pinakolylsulfoharnstoff wird im Sinne der Gleichung



in Acetonylharnstoff verwandelt.

Einwirkung von Kaliumpermanganat.

Ich habe die Oxydation in drei Partien mit je 30 g des Pinakolylsulfoharnstoffes ausgeführt. Derselbe wurde in einen Kolben eingebracht, mit Wasser durchfeuchtet und hierauf eine circa achternormal Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen allmählig eingetragen. Die Menge des Kaliumpermanganates war etwas (200 g) geringer als es die oben angeführte Gleichung erfordert. Anfänglich wird das Permanganat rasch zersetzt, später verlangsamt sich die Reaction und gegen das Ende ist es nothwendig, durch anhaltendes Erhitzen die Zersetzung herbeizuführen. Die vom ausgeschiedenen Braunstein filtrirte Lösung ist fast farblos und wird unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure concentrirt. Als dieselbe auf circa $1\frac{1}{2}$ l eingeengt war, habe ich in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und hierauf am Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Salzurückstand gab an Alkohol das Oxydationsproduct in der Siedhitze leicht und vollkommen ab. Die vereinigten alkoholischen Lösungen hinterliessen einen gelblichbraun gefärbten Syrup, der nach einiger Zeit zu krystallisiren begann. Um die letzten Mengen von Kaliumsulfat, die in demselben enthalten waren, zu entfernen, habe ich die wässrige Lösung mit Bleiacetat vorsichtig ausgefällt (das Oxydationsproduct ist mit Blei nicht fällbar). Das entbleite, eingeengte Filtrat scheidet beim Stehen schwach gelb gefärbte Krystallkörner ab. Sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten war, wurden dieselben von einer kleinen Quantität einer dicklichen Mutterlauge durch Absaugen getrennt.

Die Rohausscheidung wurde, um die letzten Spuren von Mineralsalzen zu entfernen, in Essigäther gelöst. Die filtrirte Lösung schied beim Erkalten prächtig glänzende, fast farblose

Krystalle ab, die zu ihrer völligen Reinigung noch einmal aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Der so gewonnene Acetonylharnstoff bildet kleine, farblose, lebhaft glänzende Krystallkörner, die dem triklinen System angehören. Herr Hofrath v. Lang hat die Freundlichkeit gehabt, eine krystallographische Untersuchung derselben vorzunehmen. Er theilt hierüber Folgendes mit: »Die gut ausgebildeten Krystalle gehören dem triklinen System an. Vorherrschend sind die Flächen (001), (010), ($\bar{1}\bar{1}1$) und ($\bar{1}\bar{1}1$); untergeordnet treten die Flächen (100), (110), (111) und ($\bar{1}11$) auf.

Aus den beobachteten Winkeln

$$100 : \bar{1}\bar{1}1 = 46^{\circ} 17'$$

$$\bar{1}\bar{1}0 : 010 = 37 \quad 5$$

$$010 : 001 = 83 \quad 41$$

$$001 : 100 = 100 \quad 50$$

$$111 : 010 = 47 \quad 51$$

ergibt sich das Axenverhältniss

$$a : b : c = 1 : 0.8241 : 0.6540$$

und die Winkel zwischen den Axen

$$bc = 82^{\circ} 14'$$

$$ca = 78 \quad 16$$

$$ab = 81 \quad 59$$

Der Acetonylharnstoff ist in Wasser schon in der Kälte leicht löslich; von Alkohol und Essigäther wird er in der Hitze leicht, von Äther aber schwierig aufgenommen. Die wässrige Lösung reagirt neutral; sie gibt weder mit Silber-, noch mit Kupfer- und Bleisalzen Fällungen. Der Schmelzpunkt wurde bei 175° C. (uncorr.) gefunden. Die Analysen dieses krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Productes lieferten Werthe, welche mit den aus der Formel $C_5H_8N_2O_2$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0.2135 g Substanz gaben 0.3680 g Kohlensäure und 0.1187 g Wasser.

II. 0.2687 g Substanz gaben 0.4614 g Kohlensäure und 0.1510 g Wasser.

III. 0·1933 *g* Substanz gaben 37·9 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 757 *mm*.

IV. 0·1553 *g* Substanz gaben 29·5 *cm*³ Stickstoff bei 16° C. und 743 *mm*.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	<u>Berechnet</u>
C	47·01	46·83	—	—	46·88
H	6·18	6·24	—	—	6·25
N	—	—	22·28	21·65	21·88

Die angegebene Formel konnte ich durch eine Moleculargewichtsbestimmung und durch die Untersuchung einiger Verbindungen bestätigen. Die Moleculargewichtsbestimmung ergab:

<i>g</i> Phenol	<i>g</i> Substanz	Auf 100 <i>g</i> Lösung <i>g</i> Substanz	Beobachtete Depression	Constante	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet
19·2122	0·2019	1·04	0·55	70	131	128

Die Ausbeute an Oxydationsproduct ist in Folge des Umstandes, dass ein Theil des Pinakolylsulfoharnstoffes durch das Kaliumpermanganat vollständig verbrannt wird, nicht sehr günstig; ich erhielt aus 20 *g* circa 2 *g* reines Oxydationsproduct.

Goldverbindung. Beim Abdunsten einer salzsauren Lösung des Acetonylharnstoffes, die mit Goldchlorid versetzt war, scheiden sich nadelförmige, schwach gelb gefärbte, lebhaft glänzende Krystalle ab, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch zweimaliges Umkrystallisiren wird die Verbindung rein erhalten, was sich durch den constanten, bei 161—162° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt zu erkennen gibt. Die im Vacuum bei 100° getrocknete Substanz ergab:

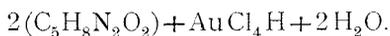
I. 0·2868 *g* Substanz gaben 0·0888 *g* Gold.

II. 0·2694 *g* Substanz gaben 0·2432 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Au	30·96	—
Cl	—	22·32

Diese Werthe führen zu der Formel



Dieselbe verlangt

	Berechnet	Gefunden
Au	31·19	30·96
Cl	22·50	22·32

Diese abnorme Zusammensetzung hat mich veranlasst, die Goldverbindung wiederholt darzustellen. Dabei wurde dieselbe stets von angegebenem Schmelzpunkt und von gleicher Zusammensetzung gefunden, so dass kein Zweifel obwalten kann, dass hier ein chemisches Individuum und nicht etwa ein Gemenge vorliegt. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigt überdies auch die Auriverbindung des Harnstoffes, welcher, wie Heintz¹ gezeigt hat, nach der Formel $\text{AuHCl}_4 + 2\text{CON}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ constituirt ist. Es scheint somit, dass auch die substituirten Harnstoffe die Fähigkeit besitzen, solche abnorm zusammengesetzte Auriverbindungen zu bilden.

Silberverbindung. Beim Schütteln einer nicht allzu verdünnten wässerigen Lösung des Acetonylharnstoffes mit frischgefälltem Silberoxyd wurden namhafte Quantitäten Silbers aufgelöst. Die filtrirte Lösung scheidet beim Abdunsten im Vacuum ein weisses, ziemlich lichtbeständiges Salz ab; dasselbe erscheint unter dem Mikroskop als ein Aggregat von kleinen Krystalltafeln. Die wasserfreie, bei 100° getrocknete Substanz zeigte einen Silbergehalt, welcher mit dem aus der Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{AgN}_2\text{O}_2$ gerechneten übereinstimmt.

0·3438 g Substanz gaben 0·1562 g Silber.

¹ Ann. der Chemie und Pharm. 202, 264.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag.	45·44	45·88

Dass das Oxydationsproduct des Pinakolylsulfoharnstoffes mit dem Acetylharnstoff Urech's identisch ist, wird durch die

Einwirkung von Salzsäure

bewiesen. Er wird dabei im Sinne der Gleichung $C_5H_8N_2O_2 + 2H_2O + HCl = C_4H_9NO_2 + CO_2 + NH_4Cl$ zersetzt. Die Spaltung erfolgt quantitativ bei der Temperatur von $160^\circ C$. Je 2 g der Substanz wurden mit 40 cm^3 concentrirter Salzsäure in Einschmelzröhren eingetragen und während 2—3 Stunden auf der angegebenen Temperatur erhalten. Beim Öffnen entweicht eine bedeutende Menge von Kohlensäure. Die Lösung wurde rasch im Vacuum abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Silber gefällt. Das Filtrat vom Chlorsilber, mit Wasser behandelt, gab eine fast farblose Flüssigkeit, die nach dem Concentriren mit Barytwasser so lange gekocht wurde, als Ammoniakentwicklung zu beobachten war; hierauf wurde der Überschuss des Ätzbarytes durch Kohlensäure in der Siedehitze ausgefällt. Die von dem Baryumcarbonat getrennte Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen beim Stehen über Schwefelsäure schöne, farblose, ziemlich grosse Krystalltafeln, die einen intensiv süssen Geschmack besaßen. Durch Umkrystallisiren konnte diese mit α -Amidoisobuttersäure identische Substanz rein erhalten werden. Dieselbe schmilzt nicht, beginnt aber bei $280^\circ C$. zu sublimiren. Durch vorsichtiges Abdunsten einer wässerigen Lösung derselben über Schwefelsäure wurden grosse, tafelförmige Krystalle erhalten. Herr Dr. Heberdey war so freundlich, dieselben einer krystallographischen Messung zu unterziehen. Er berichtet hierüber:

»Die Krystalle sind durchsichtig, tafelförmig, beiderseitig ausgebildet. Die einzelnen Flächen sind gekrümmt und geben zahlreiche nebeneinander liegende Signale. Die Fläche (001) gross entwickelt, die Fläche (110) nach der c -Axe sehr verkürzt. Die Krystalle sind spaltbar nach (110), weniger gut nach (100).

Vorhandene Flächen (110), (001), (100) Spaltflächen.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.176382 : 1 : x.$$

$$\eta = 86^\circ 09'.$$

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

110 : 110	99° 10'
110 : 110	80 50
110 : 001	87 30
110 : 100	49 35
110 : 001	86 9

Die Auslöschung auf (001) parallel (100). Ein Axenaustritt ist nicht bemerkbar.«

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure ergaben mit der Amidoisobuttersäure übereinstimmende Werthe.

- I. 0.2022 g Substanz gaben 0.3418 g Kohlensäure und 0.1512 g Wasser.
 II. 0.1898 g Substanz gaben 23.4 cm³ Stickstoff bei 17° C. und 745.5 mm.

In 100 Theilen:

	I.	II.	<u>C₄H₉NO₂</u>
C	46.10	—	46.60
H	8.31	—	8.74
N	—	13.75	13.59

Wird eine Lösung der Säure mit frisch vorbereitetem Kupferhydroxyd erwärmt, so bildet sich eine lazurblau gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Stehen die Kupferverbindung krystallisiert abgeschieden wird. Die angegebenen Eigenschaften zeigen, dass die beschriebene Verbindung identisch ist mit der α -Amidoisobuttersäure, welche Urech¹ durch Spaltung des Acetylarnstoffes, den er bei Einwirkung von Kaliumcyanat, Cyankalium und Salzsäure auf Aceton zuerst erhalten hat, darstellte. Später wurde diese Säure von Heintz² durch

¹ Ann. der Chemie und Pharm. 164, 268.

² Ann. der Chemie und Pharm. 192, 339 und 198, 49.

Oxydation von Diacetonamin bekommen, und endlich haben Tiemann und Friedländer¹ die Synthese der α -Amidoisobuttersäure aus dem Cyanhydrin des Acetons ausgeführt.

Die Bildung der α -Amidoisobuttersäure beweist, dass das Oxydationsproduct meines Pinakolylsulfoharnstoffes mit dem Acetonylharnstoff identisch ist. Thatsächlich stimmt der Schmelzpunkt, den Urech ermittelt hat, mit dem von mir angegebenen überein, und es zeigen auch die beschriebenen Eigenschaften vielfache Übereinstimmung mit den von mir beobachteten. Es wurde aber trotz alledem noch versucht, die Verbindung durch Erhitzen der α -Amidoisobuttersäure mit Harnstoff nach der Methode von Griess² darzustellen.

Ein Gemenge von α -Amidoisobuttersäure (1 Mol.) mit Harnstoff (1 Mol.) entwickelt beim Erhitzen auf 160° C. lebhaft Ammoniak. Steigert man die Temperatur der Schmelze bis auf 170° C., so erreicht die Gasentwicklung bald ihr Ende. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Abkühlen und löst sich dann vollkommen in Wasser auf. Die Lösung scheidet glasglänzende Tafeln ab, die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden und durch Umkrystallisiren aus Essigäther in völlig reinem Zustande erhalten werden können. Der Schmelzpunkt erwies sich identisch mit dem früher für das Oxydationsproduct des Pinakolylsulfoharnstoffes ermittelten (172 bis 173° C.), so dass an der Identität der beiden Substanzen wohl nicht gezweifelt werden kann.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2424 g Substanz gaben 0·4141 g Kohlensäure und 0·1344 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8N_2O_2$
C.....	46·59	46·88
H.....	6·16	6·25

¹ Berl. Ber. XIV b, 1970.

² Berl. Ber. II, 47.

In den mit (*B*) bezeichneten übelriechenden Flüssigkeiten waren zahlreiche Verbindungen vorhanden. Unter anderen konnte die Anwesenheit von grossen Mengen Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium festgestellt werden. Beim Ansäuern schied sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Beim Destilliren der Flüssigkeit mit Kalilauge entwickelten sich Ströme von Ammoniak; späterhin geht ein alkalisch reagirendes Destillat über, welches ziemlich luftempfindliche basische Substanzen enthielt. Durch deren Überführung in die salzsaure Verbindung gelang es, eine Abtrennung vom Salmiak durch fractionirte Krystallisation vorzunehmen. Ihre Quantität war jedoch nicht sehr erheblich, und deshalb gelang es auch nicht, aus dem hier vorliegenden Substanzengemisch einzelne Individuen abzuscheiden. Doch scheint es sicher, dass in demselben Di- und Triacetonamin nicht vorhanden waren.

Ich erfülle zum Schlusse die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Weid el, der mir jederzeit seine fördernde Unterstützung angedeihen liess, meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Weiterhin sei es mir gestattet Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Dr. Heberdey, welche die krystallographische Bestimmung meiner Substanzen in lebenswürdiger Weise übernommen haben, besten Dank abzustatten.
