

Zur Kenntnis der aus dem Mesityloxyd gewinnbaren Aminopyrrolidonderivate und der aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktone

von

Moritz Kohn und Friedrich Bum.

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

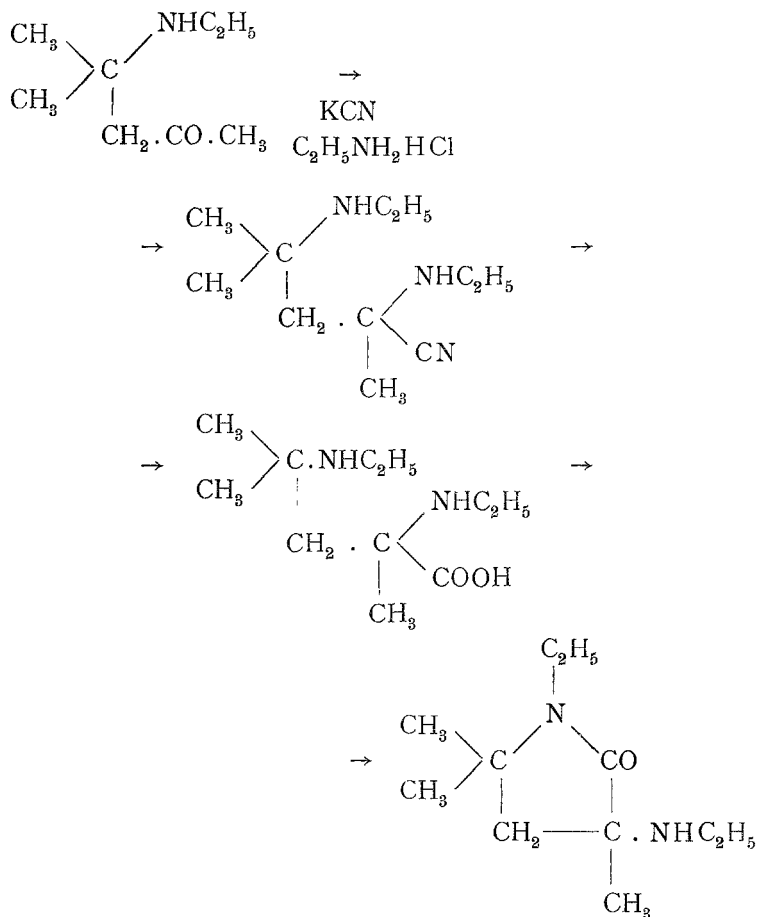
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Oktober 1909.)

Durch Übertragung der Bucherer-Zelinsky'schen Methode zur synthetischen Darstellung von Aminosäuren auf das Methyl-diacetonamin ist die Gewinnung von Aminopyrrolidonderivaten,¹ durch Übertragung der gleichen Methode auf den Diacetonalkohol die Gewinnung von Aminolaktonen² ermöglicht worden. Die vorliegende Abhandlung vervollständigt das über beide Körperklassen bereits Mitgeteilte.

Bei der Wiederholung der Darstellung des Anhydrids der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure ($C_9H_{18}ON_2$) hat sich gezeigt, daß dieses Anhydrid, das bei den ersten Bereitungen nur als dicke Flüssigkeit erhalten worden war, sich nunmehr auch in fester, krystallisierter Form gewinnen ließ. Zu einem Homologen dieses Anhydrids gelangt man, wenn man auf das Äthyl-diacetonamin, das durch Addition von Äthylamin an das Mesityloxyd entsteht, Cyankalium und salzsaures Äthylamin einwirken läßt und das gebildete Diaminonitril verseift:

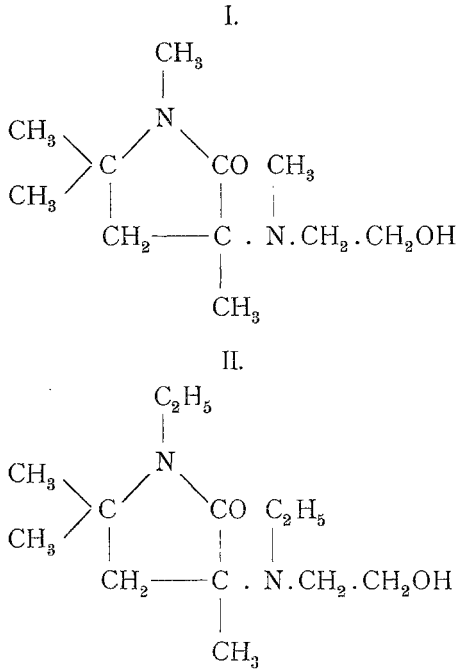
¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1908, 497 u. f.

² M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1908, 509.



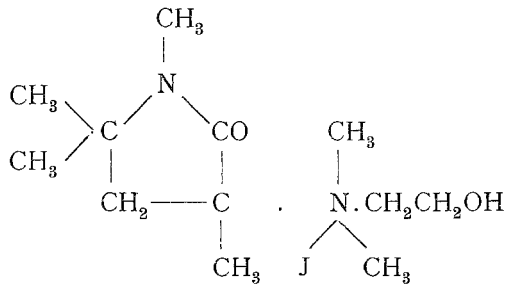
Das Anhydrid der 2-Äthylamino-4-Äthylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure ist in seinen Eigenschaften sehr ähnlich dem Aminopyrrolidonderivat $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2$.

Die Aminopyrrolidonderivate $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2$ und $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ vereinigen sich mit Äthylenoxyd. Die so resultierenden Äthanol-derivate (I und II), welche man auch als Anhydride von Diaminomonooxysäuren auffassen kann, wurden nicht in reiner Form isoliert. Doch läßt sich aus dem Additionsprodukte von $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{ON}_2$ und Äthylenoxyd (I) ein sehr schönes Golddoppelsalz von auffallender Beständigkeit erhalten, das nach der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + 2\text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist.

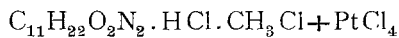


Das Äthanolderivat I addiert Jodmethyl.

Aus dem Jodmethylate



wurde nach der Überführung in das Chlormethylat ein Platindoppelsalz der Zusammensetzung



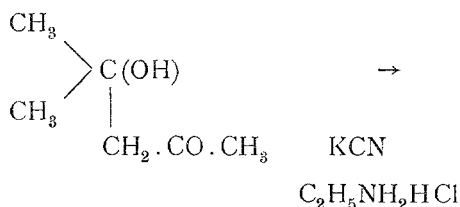
gewonnen. Auch das Äthanolderivat II wurde in ein Jodmethylat übergeführt, aus welchem das analog zusammengesetzte Platindoppelsalz des Chlormethylats sich darstellen ließ.

Das seinerzeit beschriebene Verfahren zur Darstellung der aus dem Diacetonalkohol gewinnbaren Aminolaktone¹ wurde derart abgeändert, daß zunächst nach beendeter Verseifung des Oxyaminonitrils der bereits eingedampfte, das salzsaure Aminolaktone enthaltende, sirupöse Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen wurde. Die wässrige saure Lösung wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. In den Äther gingen mehr oder minder große Mengen des Oxylaktone $C_7H_{12}O_3$.¹ Schon gelegentlich der Beschreibung des Laktone der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure wurde erwähnt, daß dieses Aminolaktone mit dem Oxylaktone $C_7H_{12}O_3$ stark unreinigt war. Es ließ sich feststellen, daß auch bei der Bereitung der anderen Aminolaktone stets Oxylaktone, wenn auch in geringerer Menge als in dem erwähnten Falle, entsteht.

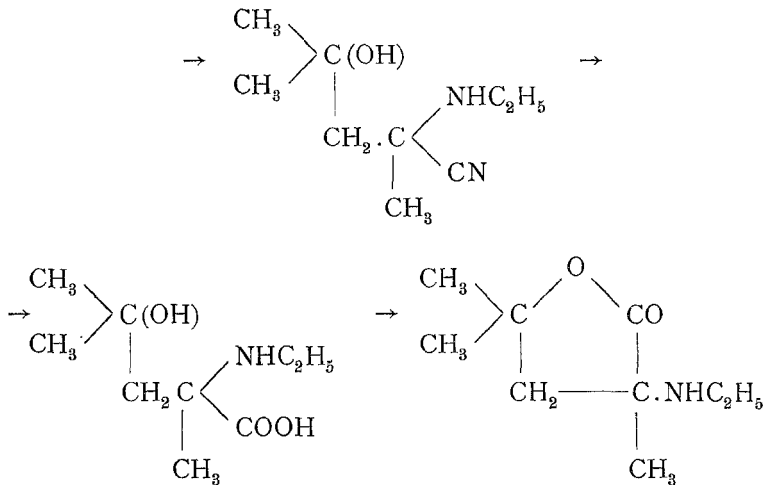
Nachdem das Reaktionsgemisch durch gründliche Extraktion mit Äther vom Oxylaktone befreit war, wurden durch Übersättigen mit Pottasche die Aminolaktone in der bereits früher beschriebenen Weise in Freiheit gesetzt.

Von Salzen der Aminolaktone war bisher lediglich das Chloroplatinat des Laktone der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure beschrieben worden. Wir haben gefunden, daß dieses Aminolaktone wie auch seine beiden niedrigeren Homologen $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$ Pikrinsäureverbindungen liefern, welche auf ein Molekül Aminolaktone ein Molekül Pikrinsäure enthalten.

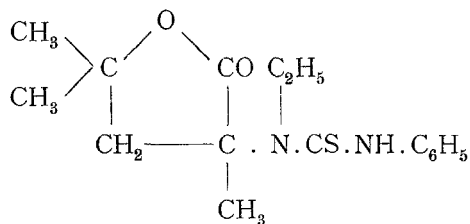
Das bisher unbekannte Laktone der 2-Äthylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure konnte aus Diacetonalkohol, salzsaurem Äthylamin und Cyankalium synthetisiert werden:



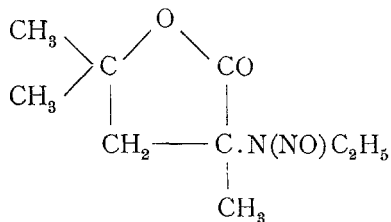
¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1908, 516, und 1909, 401 u. f.



Dieses neue Aminolakton liefert ebenso wie sein aus Dimethylamin gewinnbares Isomeres ein krystallisiertes Chloroplatinat. Mit Phenylsenföl verbindet es sich in glatter Reaktion zum Phenylthioharnstoff:



Auch mit salpetriger Säure reagiert das Aminolakton in normaler Weise, indem die Nitroverbindung



gebildet wird. Dieselbe ist das erste bekannte Nitrosaminolakton.

Anhydrid der 2-Methylamino-4-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.

Die Bereitung dieser Verbindung wurde nach dem seinerzeit beschriebenen Verfahren¹ vorgenommen. Eine Vereinfachung erfuhr die Methode bloß dadurch, daß der Abdampfrückstand der salzsauren Lösung nicht erst zum Zwecke der Entfernung des Chlorammons und Chlorkaliums mit Alkohol extrahiert, sondern sogleich mit Kalilauge übersättigt wurde.² Die Base destillierte unter einem Drucke von 11 *mm* bei 121 bis 122° und erstarrte in der Vorlage nach kurzer Zeit zu einer fast rein weißen, faserigen Krystallmasse; sie schmilzt ungefähr bei 32°.

- I. 0·1933 *g* Substanz gaben 0·1934 *g* Wasser und 0·4510 *g* Kohlensäure.
 II. 0·1925 *g* Substanz gaben 0·1929 *g* Wasser und 0·4453 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{18}ON_2$
	I	II	
C	63·63	63·09	63·43
H	11·12	11·13	10·67

Die Ausbeute beträgt etwa 60% des verwendeten Mesityloxyds.

Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Aminopyrrolidonderivat $C_9H_{18}ON_2$.

Die Base $C_9H_{18}ON_2$ wird in einer Stöpselflasche in dem ungefähr gleichen Volum Wasser gelöst und unter guter Kühlung etwas mehr als die berechnete Menge Äthylenoxyd (1 Molekül) hinzugefügt. Das Gemisch wird verschlossen bei Zimmertemperatur einen Tag lang stehen gelassen und hierauf das Wasser im Vakuum möglichst vollständig abdestilliert.

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1908, 503.

² Diese Vereinfachung wurde auch bei der Darstellung des Anhydrids $C_{11}H_{22}ON_2$ und der Aminolaktone beibehalten.

Es bleibt eine sehr dicke Flüssigkeit zurück, die nach einigen Tagen allmählich zu einer klebrigen, weißen Masse erstarrt. Sie wird zur Reinigung zerkleinert, mit Äther, worin der Körper sehr schwer löslich ist, verrührt und abgesaugt. Auf diese Weise wird der rohe Äthanolkörper als weißes, kleistriges Pulver gewonnen. Da sich die Substanz kaum umkrystallisieren läßt, wurde von der Analyse Abstand genommen.

Das Golddoppelsalz fällt aus der Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Goldchloridlösung in Form eines dichten, gelben Niederschlages aus, der vakuumtrocken analysiert wurde.

I.	0·1765 g	Substanz	ließen	beim	Glühen	0·0764 g	Gold	zurück.
II.	0·4083 g	»	»	»	»	0·1780 g	»	»
III.	0·3011 g	»	»	»	»	0·1298 g	»	»
IV.	0·1768 g	»	»	»	»	0·0762 g	»	»
V.	0·2863 g	»	»	»	»	0·1238 g	»	»

In 100 Teilen:

Gefunden					Berechnet für	
I	II	III	IV	V	$C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$	
Au	43·29	43·59	43·14	43·10	43·24	43·23

Durch Umkrystallisieren der Fällung aus heißem, etwas Salzsäure enthaltendem Wasser erhält man das Aurichlorat in prächtigen, feuriggelben Kryställchen. Die Analysen des umkrystallisierten Salzes ergaben:

I.	0·2134 g	vakuumtrockener	Substanz	gaben	0·1133 g	Kohlensäure	und	0·0588 g	Wasser.
II.	0·4178 g	Substanz	gaben	0·2248 g	Kohlensäure	(die	Wasserstoffbestimmung	ging	verloren).
III.	0·3578 g	Substanz	gaben	0·1963 g	Kohlensäure	und	0·1036 g	Wasser.	
IV.	0·2886 g	Substanz	gaben	beim	Glühen	mit	Kalk	0·3628 g	Chlorsilber.
V.	0·2102 g	Substanz	gaben	beim	Glühen	0·0904 g	Gold.		

In 100 Teilen:

Gefunden					Berechnet für	
I	II	III	IV	V	$C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$	
C	14·48	14·65	14·96	—	—	14·47
H	3·06	—	3·22	—	—	2·88
Cl	—	—	—	31·08	—	31·09
Au	—	—	—	—	43·00	43·23

Beim Erhitzen verfärbt sich das Aurichlorat zunächst und zersetzt sich sodann bei etwa 167°.

In Jodmethyl löst sich der rohe Äthanolkörper ziemlich leicht. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag stehen gelassen, hierauf mit Wasser aufgenommen und zur Entfernung des überschüssigen Jodmethyls mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung des Jodmethylats wurde mit frisch gefälltem Chlorsilber in der üblichen Weise entjodet, mit wenig verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Platinchloridlösung versetzt. Die Flüssigkeit blieb vorerst klar. Erst beim Konzentrieren im Vakuum über Schwefelsäure schied sich das Chloroplatinat in Form schöner, orangefarbener, warzenförmiger Krystalle ab, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurden.

- I. 0·4132 g Substanz gaben 0·3427 g Kohlensäure und 0·1618 g Wasser.
- II. 0·3711 g Substanz gaben 0·3063 g Kohlensäure und 0·1424 g Wasser.
- III. 0·2913 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0·3947 g Chlorsilber.
- IV. 0·3126 g Substanz ließen beim Glühen 0·0950 g Platin zurück.
- V. 0·3384 g Substanz ließen beim Glühen 0·1032 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl \cdot CH_3Cl + PtCl_4$
C	22·62	22·51	—	—	—	22·57
H	4·35	4·27	—	—	—	4·11
Cl	—	—	33·50	—	—	33·33
Pt	—	—	—	30·39	30·49	30·54

Anhydrid der 2-Äthylamino-4-Äthylamino-2, 4-Dimethylpentan-1-Säure.

Die Darstellung dieses Anhydrids wird in analoger Weise vorgenommen wie die Darstellung des Anhydrids $C_9H_{18}ON_2$. An Stelle des Methylamins wird Äthylamin, an Stelle des Methylaminchlorhydrats wird Äthylaminchlorhydrat verwendet. Im Gegensatz zu ihren niederen Homologen löst sich die feuchte Äthylbase in Äther leicht. Sie destilliert unter einem Drucke von 13 bis 14 *mm* bei 127 bis 132° als schwach

gefärbtes, dickliches Öl. Ausbeute 80 bis 100⁰/₀ des verarbeiteten Mesityloxyds.

0·2301 g Substanz gaben 0·5594 g Kohlensäure und 0·2398 g Wasser.

In 100 Teilen:	Berechnet für	
	Gefunden	C ₁₁ H ₂₂ ON ₂
C	66·32	66·57
H	11·58	11·20

Einwirkung von Äthylenoxyd auf das Aminopyrrolidonderivat C₁₁H₂₂ON₂.

Die Anlagerung von Äthylenoxyd an dieses Aminopyrrolidonderivat wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei der Base C₉H₁₈ON₂. Beim Eindampfen im Vakuum blieb eine sehr dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die auch nach längerer Zeit nicht krystallisierte. Aus diesem rohen Äthanolderivat ließ sich weder ein analysenreines Golddoppelsalz noch ein analysenreines Platindoppelsalz gewinnen.

Mit Jodmethyl reagiert die Substanz unter Erwärmung. Der entstandene zähe Sirup wurde ebenso aufgearbeitet wie bei der Darstellung des Platindoppelsalzes des Chlormethylats des Äthanolderivates von C₉H₁₈ON₂ beschrieben wurde. Das Platindoppelsalz des Chlormethylats schied sich hier beim Konzentrieren der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure in Form eines sandigen Pulvers ab, das in einem sirupösen Rückstand eingebettet war. Derselbe wurde mit Alkohol verrührt, das rötlichgelbe, pulverige Chloroplatinat abgesaugt und für die Analysen im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0·4788 g Substanz gaben 0·4487 g Kohlensäure und 0·2041 g Wasser.
- II. 0·4801 g Substanz gaben 0·4508 g Kohlensäure und 0·2055 g Wasser.
- III. 0·3592 g Substanz ließen beim Glühen 0·1056 g Platin zurück.
- IV. 0·4437 g Substanz ließen beim Glühen 0·1282 g Platin zurück.
- V. 0·3304 g Substanz ließen beim Glühen 0·0951 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	C ₁₃ H ₂₆ O ₂ N ₂ HCl·CH ₃ Cl+PtCl ₄
C	25·56	25·61	—	—	—	25·23
H	4·73	4·76	—	—	—	4·55
Pt	—	—	29·40	28·89	28·78	29·25

Lakton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Die Darstellung dieses Aminolaktone sowie auch sämtlicher anderer Aminolaktone wurde nach dem in der Einleitung bereits beschriebenen Verfahren vorgenommen. Die Menge des gebildeten Oxylaktone $C_7H_{12}O_3$ betrug hier ungefähr 25% des verarbeiteten Diacetonalkohols. Die Ausbeute an Aminolaktone betrug etwa 40% des verwendeten Diacetonalkohols. Der Siedepunkt stimmte mit dem früher¹ angegebenen überein.

Zum Zwecke der Darstellung der Pikrinsäureverbindung wird die Base einer Suspension von Pikrinsäure in heißem Wasser zugefügt. Man sorgt dafür, daß ein kleiner Überschuß an Aminolaktone vorhanden bleibt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat krystallinisch, bisweilen auch als Öl ab, das namentlich beim Impfen mit Kryställchen des Pikrats rasch vollständig erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder aus wässrigem Alkohol erhält man es in Form eines krümmeligen, gelben Pulvers. Der Schmelzpunkt ist 145 bis 146°. Beim Aufbewahren verfärbt sich das Pikrat rasch an der Oberfläche braun.

- I. 0·2156 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3339 g Kohlensäure und 0·0873 g Wasser.
 II. 0·2226 g Substanz gaben 0·3436 g Kohlensäure und 0·0881 g Wasser.
 III. 0·2377 g Substanz gaben 0·3671 g Kohlensäure und 0·0932 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_7H_{13}O_2N \cdot C_6H_3O_7N_3$
C	42·24	42·00	42·12	41·90
H	4·50	4·40	4·38	4·34

Lakton der 2-Methylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Bei der Bereitung dieses Aminolaktone wurden etwa 5 bis 10% des verarbeiteten Diacetonalkohols in Oxylaktone umgewandelt. Die Ausbeute an Aminolaktone betrug etwa 40% des verarbeiteten Diacetonalkohols. Die Darstellung und Reinigung des Pikrats wurde in der gleichen Weise vorgenommen

¹ M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1908; 513.

wie die Darstellung des Pikrats des Aminolaktone $C_7H_{13}O_2N$. Die Pikrinsäureverbindung bildet orangegelbe Nadeln, die sich auch bei längerer Aufbewahrung nicht verändern. Sie schmelzen bei 179° .

I. $0\cdot2106\text{ g}$ vakuumtrockener Substanz gaben $0\cdot3337\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot0889\text{ g}$ Wasser.

II. $0\cdot2487\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3992\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1043\text{ g}$ Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{15}O_2N\cdot C_6H_5O_7N_3$
	I	II	
C	43·21	43·77	43·48
H	4·69	4·66	4·70

Lakton der 2-Dimethylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, bei der Darstellung dieses Aminolaktone, wie auch des im folgenden beschriebenen Laktone der 2-Äthylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure dem Reaktionsgemisch eine kleine Menge des betreffenden Amins in freiem Zustand (in diesem Falle also Dimethylamin) zuzufügen. Es wurde in rein wässriger Lösung gearbeitet. Die Entfernung des Oxylaktone wurde hier in der Weise vorgenommen, daß das im Vakuum destillierte oxylaktonhaltige Aminolakton in verdünnter Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung mit Äther mehrmals ausgeschüttelt wurde.

Die Ausbeute an oxylaktonhaltigem Aminolakton betrug etwa 75% des verarbeiteten Diacetonalkohols.

Von dem oxylaktonhaltigen Aminolakton war ungefähr die Hälfte Oxylakton. Das aus der salzsauren Lösung wieder in Freiheit gesetzte Aminolakton zeigte den früher angegebenen Siedepunkt und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

I. $0\cdot2394\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot5327\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot2033\text{ g}$ Wasser.

II. $0\cdot1789\text{ g}$ Substanz gaben $0\cdot3978\text{ g}$ Kohlensäure und $0\cdot1514\text{ g}$ Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
	I	II	
C	60·69	60·64	63·07
H	9·42	9·40	10·03

Aus diesen Zahlen ist zu entnehmen, daß die Substanz noch nicht völlig rein war. Ein etwas reineres Präparat ließ sich erhalten, als die salzsaure Lösung 3 Tage im Schacherlapparat extrahiert wurde. Es zeigte den Siedepunkt 111° unter einem Druck von 11 *mm*.

0·1974 *g* Substanz gaben 0·4506 *g* Kohlensäure und 0·1730 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_2N$
C	62·26	63·07
H	9·74	10·03

Das Pikrat wurde in der für die beiden anderen Pikrate beschriebenen Weise dargestellt. Es bildet sehr schöne, zitronengelbe Nadeln und ist beim Aufbewahren beständig. Es schmilzt bei 175° .

I. 0·2115 *g* vakuumtrockener Substanz gaben 0·3495 *g* Kohlensäure und 0·0997 *g* Wasser.

II. 0·2071 *g* Substanz gaben 0·3455 *g* Kohlensäure und 0·0891 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{17}O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$
	I	II	
C	45·07	45·46	44·96
H	5·23	4·79	5·04

Das schon früher beschriebene Chloroplatinat wurde zum Zwecke der Elementaranalyse neu dargestellt. Den früheren Angaben ist lediglich hinzuzufügen, daß von der damals vorgeschlagenen Behandlung mit Alkohol auch Abstand genommen werden kann. Es bildet orangerote, tafelförmige Krystalle.

I. 0·2960 *g* vakuumtrockener Substanz gaben 0·3089 *g* Kohlensäure und 0·1274 *g* Wasser.

II. 0·4300 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1106 *g* Platin zurück.

III. 0·3956 *g* Substanz ließen beim Glühen 0·1019 *g* Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$(C_9H_{17}O_2NHCl)_2 + PtCl_4$
C	28·42	—	—	28·72
H	4·79	—	—	4·83
Pt	—	25·72	25·75	25·90

Lakton der 2-Äthylamino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure.

Dieses Aminolakton wurde in der gleichen Weise dargestellt wie die Laktone $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$. Dem Reaktionsgemisch wurde auch etwas wässrige, 33prozentige Äthylaminlösung zugefügt. Auch die Entfernung des Oxylaktens erfolgte in derselben Weise wie bei der Bereitung der Aminolaktone $C_7H_{13}O_2N$ und $C_8H_{15}O_2N$. Die Menge des gebildeten Oxylaktens betrug etwa 10 bis 15% des verarbeiteten Diacetonalkohols. Die Base wurde als fast farbloses, ziemlich dünnflüssiges Liquidum erhalten, das unter einem Drucke von 15 mm von 138 bis 140° übergang. Die Ausbeute betrug ungefähr 90% des verarbeiteten Diacetonalkohols.

- I. 0·1927 g Substanz gaben 0·4413 g Kohlensäure und 0·1681 g Wasser.
 II. 0·1723 g Substanz gaben 0·3927 g Kohlensäure und 0·1496 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{17}O_2N$
C	62·46	62·16	63·07
H	9·69	9·65	10·03

Das Chloroplatinat dieses Aminolaktens ist dem Chloroplatinat des isomeren Aminolaktens aus Dimethylamin äußerlich sehr ähnlich.

- I. 0·4597 g vakuumtrockener Substanz ließen beim Glühen 0·1196 g Platin zurück.
 II. 0·4475 g Substanz ließen beim Glühen 0·1179 g Platin zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_9H_{17}O_2N \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	26·01	26·34	25·90

Phenylthioharnstoff des Aminolaktone $C_9H_{17}O_2N$.

Die ätherische Lösung des Aminolaktone wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylsenöl versetzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich der Phenylthioharnstoff in reichlicher Menge ab. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus etwa 90prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält hierbei ein rein weißes, sandiges Pulver, das den Schmelzpunkt 168° zeigt.

I. 0·2121 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·4876 g Kohlensäure und 0·1366 g Wasser.

II. 0·2155 g Substanz gaben 0·4960 g Kohlensäure und 0·1363 g Wasse.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{16}H_{22}O_2N_2S$
C	62·70	62·77	62·67
H	7·16	7·03	7·25

Nitroverbindung des Aminolaktone $C_9H_{17}O_2N$.

Man versetzt das Aminolaktone mit verdünnter Schwefelsäure in mäßigem Überschuß. Der schwefelsauren Lösung wird die etwa doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten, wässrigen Lösung zugegeben. Die mit Kaliumnitrit versetzte Mischung muß deutlich sauer reagieren. Im entgegengesetzten Fall ist verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion zuzufügen. Beim Aufkochen scheidet sich ein lichtgrünes Öl ab. Man läßt erkalten und übersättigt die Flüssigkeit mit Pottasche. Das Öl erstarrt rasch zu einem kompakten Kuchen. Derselbe wird zerkleinert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Tonplatten gestrichen. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz mit Äther, in dem sie nicht gerade leicht löslich ist, aufgenommen. Die filtrierte ätherische Lösung läßt beim Abdunsten den Nitrosokörper als weißes Pulver zurück.

- I. 0·1866 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·3714 g Kohlensäure und 0·1324 g Wasser.
 II. 0·2151 g Substanz gaben 0·4296 g Kohlensäure und 0·1521 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{16}O_3N_2$
C	54·28	54·47	53·93
H	7·90	7·87	8·07

Die Substanz schmilzt bei 67°. Beim langsamen Abdunsten ihrer ätherischen Lösungen erhält man sie in Form nadeliger Kryställchen.