

Mittheilungen.

497. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCCLXXIV; vorgetragen vom Verf. in der Sitzung am 28. November.)

[Erste Mittheilung.]

Die Weiterführung von Versuchen über das Verhalten des Piperidins zum Brom, welche ich der Gesellschaft vor einigen Jahren mitgetheilt habe¹⁾, ist Veranlassung gewesen, die Wirkung dieses Elementes auf die genannte Base und ähnliche Verbindungen auch in alkalischer Lösung zu erforschen. Sowohl aus dem Piperidin als auch aus dem Coniïn werden unter diesen Bedingungen bromhaltige Derivate gewonnen, aus denen sich die ursprünglichen Substanzen mit Leichtigkeit zurückbilden lassen. Das Studium der auf diese Weise erzeugten Körper, welches noch nicht vollendet ist, lud ein, auch die Säureamide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche bereits zu einem ersten Abschlusse gelangt ist, sind in Folgendem niedergelegt.

Einwirkung des Broms auf das Acetamid.

Trockenes Acetamid löst sich in Brom auf, ohne dass eine bemerkliche Wirkung einträte. Die Lösung kann tagelang stehen, ohne sich zu verändern. Eine Veränderung tritt aber alsbald ein, wenn man diese Lösung mit einem verdünnten Alkali versetzt. Der Versuch gelingt in erwünschter Weise, wenn man mit nicht allzu grossen Quantitäten arbeitet, also etwa 100 g Acetamid auf einmal in Anwendung bringt. 10 Gewichtstheile Acetamid (2 Mol.) werden in 13.5 Gewichtstheilen Brom (1 Mol.) gelöst. Zu der in kaltem Wasser stehenden Lösung wird dann in kleinen Portionen eine verdünnte Natron- oder Kalilösung (von etwa 10 pCt. Alkaligehalt) gesetzt, bis sie eine gelbe Farbe angenommen hat. Erwärmt man jetzt die Flüssigkeit gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt sie sich schon nach wenigen Augenblicken zu röthen. Man fährt dann fort Alkali hinzuzufügen, bis die wieder gelb gewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr röthet. Wenn sich die Flüssigkeit auf Alkalizusatz vollständig entfärbt, so ist die Reaction zu Ende. Ueberlässt man nunmehr die Lösung sich selbst, —

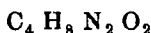
¹⁾ Hofmann, diese Berichte XII, 984.

oder verdampft man sie, wenn die Alkalilösung ziemlich verdünnt war, auf dem Wasserbade — so schiessen grosse, farblose, prismatische Krystalle an, mit denen sich die Flüssigkeit schliesslich vollkommen erfüllt.

Durch Absaugen der Mutterlauge und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man den neuen Körper alsbald im Zustand der Reinheit. Bei gut geleiteter Operation werden bis zu 80 pCt. des angewendeten Acetamids an der neuen Verbindung gewonnen. Durch Verdampfen der Mutterlauge erhält man nur noch kleine Mengen der neuen Substanz; das anschliessende Salz besteht zum grossen Theile aus Bromnatrium.

Die so erhaltenen Krystalle sind in kaltem Wasser mässig, in heissem reichlich löslich; in Alkohol und in Aether, zumal in letzterem, lösen sie sich weniger leicht. Die Lösung ist gegen Pflanzenfarben neutral. Silber- und Platinsalze bringen in derselben keine Niederschläge hervor. Die Krystalle schmelzen glatt bei 180° . Aber schon wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sie sich unter Entwicklung eines stechend riechenden, die Augen zu Thränen reizenden Dampfes.

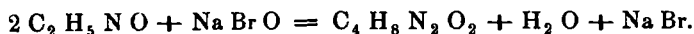
Die Analyse zeigt, dass der neue Körper aus dem Acetamid einfach durch Entfernung eines Atoms Wasserstoff entstanden ist. Der ganze Habitus der Verbindung zeigt aber, dass zwei Acetamidfragmente zusammengetreten sind, wodurch ein Körper von der Zusammensetzung



entstanden ist.

| | Theorie | | | Versuch | |
|----------------|---------|---------|-------|---------|-------|
| C ₄ | 48 | 41.38 | 41.43 | 41.17 | — |
| H ₈ | 8 | 6.89 | 7.30 | 6.73 | — |
| N ₂ | 28 | 24.14 | — | — | 23.49 |
| O ₂ | 32 | 27.59 | — | — | — |
| | 116 | 100.00. | | | |

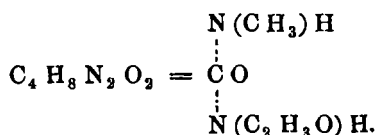
Die Bildung der neuen Substanz liesse sich durch Wechselwirkung zwischen 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. unterbromigsauren Natriums erklären:



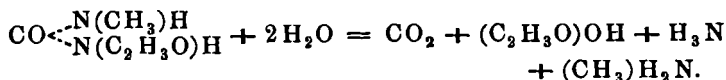
Der Process verläuft aber nicht ganz so einfach. Die schönen Krystalle sind das Endproduct der Reaction, dem die Bildung anderer Substanzen, weniger greifbar als diese, vorangeht. Eine heftig riechende Materie, welche sich in einem gewissen Stadium des Processes tropfbar flüssig ausscheidet, ist offenbar ein solches ephemeres Zwischenproduct. Auch entwickelt sich, zumal wenn die Flüssigkeit zu warm wird, eine nicht unerhebliche Menge von Gas. Die ver-

schiedenen Phasen des Processes erheischen ein genaueres Studium; erst mit Klarlegung der Zwischenproducte wird ein besserer Einblick in das Wesen der neuen Reaction gewonnen werden.

Methylacetylharnstoff. Die Rohformel, zu welcher die Analyse geführt hat, lässt sich in mannichfacher Weise interpretiren. Zieht man aber das gleich näher zu schildernde Verhalten der neuen Verbindung in Betracht, so kommt man zu dem unzweifelhaften Schlusse, dass hier ein zusammengesetzter Harnstoff vorliegt, dem in seinem einen Amidflügel eine Methylgruppe, in seinem anderen eine Acetylgruppe eingefügt ist:



Verhalten gegen Wasser. Eine wässrige Lösung der neuen Substanz lässt sich ohne die geringste Veränderung im Sieden erhalten; wird aber die Lösung unter Druck auf 150° erhitzt, so findet man, dass sich der Körper mit den Elementen des Wassers zu Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin umgesetzt hat:



Verhalten in der Wärme. Erhitzt man eine kleine Menge des Körpers über seinen Schmelzpunkt, so entwickelt sich alsbald der stechende Geruch des Methylcyanats. Diese einfache Reaction ist in der That, wie ich auch schon anderen Ortes erwähnt habe, ein sehr bequemes Mittel, um einen Harnstoff mit grosser Wahrscheinlichkeit zu signalisiren. Je nach der Zusammensetzung des Harnstoffs erhält man verschiedene Cyanate; sie haben aber stets den unverkennbaren, stechenden Geruch.

Macht man den Versuch mit einer grösseren Quantität des neuen Harnstoffs, so entwickelt sich das Methylcyanat in so erheblicher Menge, dass man es in Ammoniak einleiten und den gebildeten Methylharnstoff durch Beobachtung seiner Eigenschaften mit Leichtigkeit identificiren kann.

Aber schon nach kurzer Frist erlahmt die Entwicklung von Methylcyanat, und es beginnt eine regelmässige Entbindung von Kohlensäure sowie von Ammoniak, welchem in einem weiteren Stadium der Reaction Methylamin beigemischt ist, während sich ein weisses, krystallinisches Sublimat in dem Halse der Retorte ansetzt und eine farblose Flüssigkeit in der Vorlage ansammelt. Schliesslich bleibt in dem Destillirgefässe eine bräunlich gefärbte, amorphe, unschmelzbare,

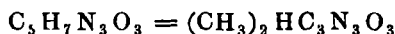
nicht mehr unzersetzt flüchtige Materie zurück, welche ungefähr den zehnten Theil des destillirten Harnstoffs ausmacht.

Schon die cursorische Untersuchung der Destillationsproducte zeigt, dass man hier einem sehr complexen Prozesse gegenübersteht.

Was zunächst das weisse, krystallinische Sublimat in dem Halse der Retorte anlangt, so konnten kohlen-saures Ammoniak und Methylamin mit Leichtigkeit durch kaltes Wasser aus demselben entfernt werden. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand ist eine eigenthümliche Säure, welcher kleine Mengen eines neutralen Körpers beigemengt sind. Erstere erwies sich als

Dimethylcyanursäure, während letzterer die Eigenschaften des bekannten, von Wurtz entdeckten Trimethylcyanurats zeigt. Die Scheidung beider Verbindungen wurde durch Behandlung mit verdünntem Alkali zu bewerkstelligen gesucht, was indessen nicht so leicht gelang, als man auf den ersten Blick hätte erwarten sollen. Bei dieser Behandlung blieb allerdings die grössere Menge des Trimethylcyanurats ungelöst zurück und konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser unschwer gereinigt werden. Das Trimethylcyanurat ist aber keineswegs vollkommen unlöslich in Alkalien, und die mit Säuren aus der alkalischen Lösung ausgefällte Dimethylcyanursäure enthielt daher stets eine kleine Menge des Trimethyläthers beigemengt, welche sogar das aus der ammoniakalischen Lösung der Säure dargestellte Silbersalz verunreinigte. Aus dem schwer löslichen, gut krystallisirten Silbersalze durch Salpetersäure abgeschieden, wurde die neue Säure in farblosen, aus heissem Wasser krystallisirbaren Nadeln erhalten, welche den constanten Schmelzpunkt 222° zeigten, beim Erwärmen Methylcyanat abspalteten und unter dem Einflusse der Alkalien Methylamin und Ammoniak lieferten.

Die bei der Analyse der Säure erhaltenen Zahlen deuten unzweifelhaft auf die Dimethylcyanursäure, welche bisher nicht dargestellt worden war. Der Formel



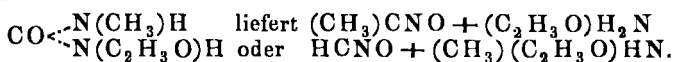
entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | | Versuch | |
|----------------|---------|---------|---------|-------|
| C ₅ | 60 | 38.22 | 38.63 | — |
| H ₇ | 7 | 4.46 | 4.91 | — |
| N ₃ | 42 | 26.75 | — | 26.23 |
| O ₃ | 48 | 30.57 | — | — |
| | 157 | 100.00. | | |

Der kleine Ueberschuss von Kohlenstoff und Wasserstoff, sowie der Stickstoffverlust, welche der Versuch ergeben hat, muss wohl einer geringen Beimengung des tertiären Aethers (Kohlenstoff 42.10, Wasserstoff 5.26 und Stickstoff 24.56) zugeschrieben werden.

Die Salze der Dimethylcyanursäure sind wenig beständig. Dies gilt zumal für ein schön krystallisiertes Kupfersalz von violetter Farbe, welches auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure fällt. Beim Kochen mit Wasser verwandelt sich dasselbe unter Abspaltung von Säure in ein krystallinisches Pulver von spangrüner Farbe. Ganz ähnliche Erscheinungen sind von Habich und Limpricht¹⁾ bei der Untersuchung des Kupfersalzes der Diäthylcyanursäure beobachtet worden.

Die Bildung von Methylcyanat, Trimethylcyanurat und Dimethylcyanursäure bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff erklärt sich einfach, wenn man annimmt, dass gleichzeitig Acetamid und Methylacetamid unter den Zersetzungsproducten auftreten:



Das Trimethylcyanurat würde sich durch Polymerisirung des Methylcyanats, die Dimethylcyanursäure durch Association von Methylcyanat mit der in der Gleichung figurirenden Cyansäure erzeugen.

Es blieb noch übrig durch den Versuch zu erhärten, dass sich bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff in der That sowohl Acetamid als Methylacetamid in erheblicher Menge bildet. Wird das oben erwähnte farblose Destillat des Harnstoffs einer erneuten Destillation unterworfen, so geht nur sehr wenig unter 200° über; der Siedepunkt steigt dann langsam bis 220°. Die letzten Antheile des Destillates erstarren krystallinisch und können durch Beobachtung der Eigenschaften, zumal durch Bestimmung des Schmelzpunkts (82—83°)²⁾ und durch die neue Bromreaction, unschwer als Acetamid erkannt werden.

Die zwischen 200° und 210° siedende Flüssigkeit lieferte bei der Behandlung mit Salzsäure oder Alkali alsbald Essigsäure, Methylamin und Ammoniak; es konnte nicht bezweifelt werden, dass sie das gesuchte

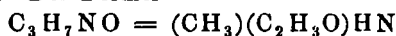
Methylacetamid enthielt, aber das Auftreten von Ammoniak liess gleichzeitig erkennen, dass dem Destillate, wie dies nicht anders zu erwarten stand, noch Acetamid beigemengt war. Durch geduldiges Fractioniren wurde aus dieser Flüssigkeit schliesslich ein Körper erhalten, welcher bei niedriger Temperatur erstarrte, bei 26° wieder

¹⁾ Habich und Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CIX, 101.

²⁾ Der Schmelzpunkt des Acetamids wird meist zu 78—79° angegeben. Gelegentlich der vorliegenden Untersuchung ist der Schmelzpunkt des Acetamids wiederholt genommen und stets zu 82—83° gefunden worden. Der Erstarrungspunkt liegt ungefähr bei 50°.

schmolz und leidlich constant bei 207° siedete. Aber derselbe enthielt auch jetzt noch Acetamid, wie der bei der Lösung in Salzsäure auftretende Salmiak unzweifelhaft bewies. Die Trennung von Acetamid und Methylacetamid dürfte in der That, wenn man nicht mit sehr grossen Mengen arbeitet, nur schwer gelingen.

Bei der Analyse konnten daher auch nur Annäherungsergebnisse erwartet werden. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | Versuch | |
|-------------|---------|---------|-------|
| Kohlenstoff | 49.31 | 47.60 | 47.49 |
| Wasserstoff | 9.59 | 9.44 | 9.41. |

Das Acetamid enthält 40.67 pCt. Kohlenstoff und 8.47 pCt. Wasserstoff.

Angesichts dieser erheblichen Abweichungen der analytischen von den theoretischen Zahlen erschien es wünschenswerth, den bei der Destillation des Harnstoffs erhaltenen Körper noch durch weitere Versuche als Methylacetamid zu charakterisiren. Zu dem Ende ist das Methylacetamid durch Behandlung von Essigäther mit einer concentrirten wässrigen Methylaminlösung in geschlossenem Rohre bei 150° dargestellt worden. Man erhielt auf diese Weise vollkommen reines Methylacetamid, welches in laugen, farblosen Nadeln krystallisirte, bei 28° schmolz und bei 206° constant siedete, also mit dem aus dem Methylacetylharnstoff erhaltenen nahezu übereinstimmte.

Zum Ueberfluss ist noch eine Verbrennung gemacht worden, welche in der That die theoretischen Werthe des Methylacetamid ergeben hat; es wurden erhalten:

| | Theorie | Versuch |
|-------------|---------|---------|
| Kohlenstoff | 49.31 | 49.11 |
| Wasserstoff | 9.59 | 9.63 |

Die übrigen bei der Destillation des Methylacetylharnstoffs auftretenden Producte — Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin — gehören offenbar einer anderen Phase der Reaction an, in welcher auch der in der Retorte bleibende amorphe Rückstand gebildet wird. Diese zweite Phase, an welcher schon wegen der Entwicklung von Kohlensäure zum wenigsten 2 Mol. des Harnstoffs theilhaftig sein müssen, wird sich erst überblicken lassen, wenn es gelungen sein wird, die Zusammensetzung des amorphen Rückstandes, welcher an die Mellonverbindungen erinnert, zu ermitteln.

Verhalten des Methylacetylharnstoffs zu Essigsäureanhydrid. Der Harnstoff löst sich beim Erwärmen in überschüssigem Acetanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit. Wird diese zum Sieden erhitzt, so entwickeln sich bemerkliche Mengen von Methylcyanat, dem sich bald

Ströme von Kohlensäure zugesellen. Unterwirft man die Flüssigkeit, nachdem sie etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten worden ist, der Destillation, so steigt, nach Entfernung des überschüssigen Anhydrids, der Siedepunkt bald auf 180° und dann langsam bis auf 220° . Wird das zwischen den genannten Temperaturgrenzen übergehende Destillat fractionirt, so gelangt man schliesslich, nicht ohne Mühe, zu einer ziemlich constant bei 192° siedenden Flüssigkeit, welche mit Wasser mischbar ist und bei der Behandlung mit Salzsäure Methylamin und Essigsäure liefert, ein Verhalten, welches einerseits dem Methylacetamid, andererseits dem Methylacetamid angehört. Da das Methylacetamid, dessen Eigenschaften die soeben beschriebene Reaction kennen gelehrt hatte, ausgeschlossen war, so durfte die bei 192° siedende Flüssigkeit als *Methylacetamid* angesprochen werden. Die Analyse hat diese Auffassung bestätigt. Die Formel

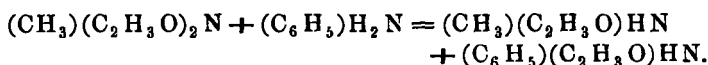


verlangt:

| | Theorie | | Versuch | |
|----------------|---------|---------|---------|-------|
| C ₅ | 60 | 52.17 | 51.71 | — |
| H ₉ | 9 | 7.83 | 8.57 | — |
| N | 14 | 12.17 | — | 13.95 |
| O ₂ | 32 | 27.83 | — | — |
| | 115 | 100.00. | | |

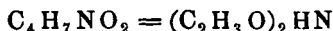
Die kleine Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen dürfte der Gegenwart einer geringen Menge von Methylacetamid (Kohlenstoff 49.31, Wasserstoff 9.59, Stickstoff 17.81) zuzuschreiben sein.

Mit Anilin behandelt, liefert das Methylacetamid Methylacetamid und Acetanilid



Das Methylacetamid, welches durch Beobachtung des Siedepunktes identificirt wurde, erleidet durch die Einwirkung des Anilins keinerlei Zersetzung.

Die nach der Abscheidung des Methylacetamids über 210° übergehenden Destillate erstarren schon bei mittlerer Temperatur zu einer faserigen Krystallmasse. Nach dem Abpressen mit Alkali behandelt, lieferte diese Ammoniak und Essigsäure. Bei der Analyse wurde sie als *Diacetamid* erkannt. Der Formel



entspricht:

| | Theorie | | Versuch | |
|----------------|---------|---------|---------|-------|
| C ₄ | 48 | 47.53 | 47.76 | — |
| H ₇ | 7 | 6.93 | 7.23 | — |
| N | 14 | 13.86 | — | 13.63 |
| O ₂ | 32 | 31.68 | — | — |
| | 101 | 100.00. | | |

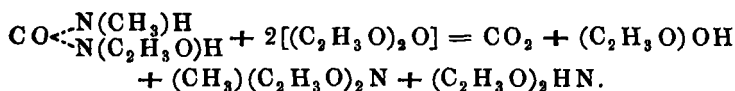
Die Krystalle des Diacetamids schmelzen bei 82°, also fast genau bei derselben Temperatur wie das Acetamid; der Erstarrungspunkt liegt bei 70°. Das Diacetamid wurde zuerst von Strecker ¹⁾ durch Einwirkung des Salzsäuregases auf Acetamid erhalten; derselbe hat auch eine elegante Unterscheidung und Trennung des Acetamids vom Diacetamid kennen gelehrt. Aus einer ätherischen Lösung der beiden Amide wird das Acetamid durch Salzsäuregas als Chlorhydrat gefällt, während Diacetamid in Lösung bleibt. Das in der obigen Reaction gebildete Diacetamid wurde, dem angegebenen Verhalten entsprechend, durch trocknes Salzsäuregas aus ätherischer Lösung nicht gefällt. Feuchtes Salzsäuregas verwandelte es langsam in Acetamid. Ein anderer Unterschied der beiden Amide zeigt sich beim Uebergiessen derselben mit Natronlauge, welche sich mit dem Diacetamid stark erwärmt, während bei dem Acetamid keine Temperaturerhöhung eintritt. Gewöhnlich wird angegeben, dass Diacetamid eine saure Reaction besitze, während Acetamid keine Wirkung auf Pflanzenfarben zeige. Nach meinen Erfahrungen sind beide Körper vollkommen neutral. Strecker hat den Schmelzpunkt des Diacetamids nicht angegeben; nach Gautier ²⁾, welcher diesen Körper durch die Einwirkung von Eisessig auf Acetonitril erhielt, soll derselbe bei 59, nach Wichelhaus ³⁾, welcher dasselbe Darstellungsverfahren einhielt, bei 74—75° schmelzen. Ich glaube diese niedrigen Schmelzpunkte der Verunreinigung des untersuchten Diacetamids mit Acetamid zuschreiben zu müssen. Es ist bekannt, dass Gemenge öfters einen Schmelzpunkt zeigen, welcher weit niedriger liegt als die Schmelzpunkte der Componenten. In der That sank der Schmelzpunkt einer Mischung von Acetamid und Diacetamid, welche beide für sich bei 82° schmolzen, bis auf 55—60° herab. Noch verdient bemerkt zu werden, dass das Acetamid in Aether und Ligroin weit schwerer löslich ist als das Diacetamid.

Die Bildung des Methyldiacetamids und des Diacetamids neben Kohlensäure und Essigsäure aus dem Methylacetylharnstoff erfolgt nach der Gleichung:

¹⁾ Strecker, Ann. Chem. Pharm. CIII, 321.

²⁾ Gautier, Compt. rend. LXVII, 1255.

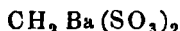
³⁾ Wichelhaus, diese Berichte III, 847.



Die Bildung des Diacetamids aus dem Methylacetylharnstoff hat Veranlassung gegeben, die erschöpfende Einwirkung des Essigsäureanhydrids auch auf den Harnstoff *par excellence* zu studiren. Die Endproducte einer längeren Digestion beider Verbindungen bestehen aus einem Gemenge von Acetamid und Diacetamid.

Spiegelt sich die Harnstoffnatur des durch die Einwirkung des unterbromigsauren Natriums auf das Acetamid entstehenden Körpers schon unzweifelhaft in den eben betrachteten Reactionen und zumal in dem Verhalten desselben zum Wasser, so tritt sie bei der Einwirkung der Mineralsäuren und Alkalien nicht minder scharf zu Tage.

Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf den Methylacetylharnstoff. Der Körper löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure leicht auf; aber schon bei gelindem Erwärmen tritt eine stürmische Kohlensäureentwicklung ein. Beim stärkeren Erwärmen destillirt Essigsäure; die rückständige Flüssigkeit enthält schwefelsaures Ammoniak, schwefelsaures Methylamin und Disulfometholsäure (Methendisulfosäure). Bei der Untersuchung der Lösung wurde die freie Schwefelsäure mit Bariumcarbonat abgestumpft und dann Ammoniak und Methylamin durch Erwärmen mit Bariumhydrat ausgetrieben; beim Erkalten setzte die filtrirte Lösung eine reichliche Krystallisation von disulfometholsaurem Barium ab. Die Eigenschaften dieses schönen Salzes waren mir aus der vor vielen Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Buckton¹⁾ ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide noch in der Erinnerung; gleichwohl wurde die Analyse desselben ausgeführt. Der Formel des bei 180° getrockneten Salzes



entsprechen

| | Theorie | Versuch |
|--------|---------|---------|
| Barium | 44.05 | 44.23 |

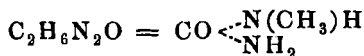
Uebrigens weiss man, dass Disulfometholsäure überall entsteht, wo Essigsäure und Schwefelsäure *in conditione nascendi* zusammentreffen.

Als die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Methylacetylharnstoff zuerst studirt wurde, war die Natur dieser Verbindung so zweifelhaft, dass es erwünscht erschien, das Auftreten auch der Essigsäure und des Methylamins in dieser Reaction durch Zahlen festzustellen.

¹⁾ Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 135.

Bei der Analyse des aus der Essigsäure dargestellten Silbersalzes wurden 64.03 pCt. Silber gefunden. Theorie 64.66. Das Methylamin wurde in das Chlorhydrat verwandelt und nach sorgfältiger Abscheidung des Salmiaks mit absolutem Alkohol als Platinsalz analysirt. Der Versuch ergab 41.72 und 41.38 pCt. Platin, die Theorie verlangt 41.56.

Einwirkung der Salzsäure. Beim Kochen des Harnstoffs mit concentrirter Salzsäure, in welcher er sich leicht löst, entwickelt sich reichlich Essigsäure. Verdampft man die beiden Säuren so weit als thunlich auf dem Wasserbade, so bleibt ein Syrup, welcher den von Wurtz entdeckten Methylharnstoff enthält. Die zurückgehaltene Salzsäure und Essigsäure verhindert die Krystallisation des Methylharnstoffs, welcher sich aber auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure alsbald als schwerlösliches Nitrat in Krystallen ausscheidet. Behandelt man die Lösung desselben mit Bariumcarbonat und scheidet das salpetersaure Barium durch Ausziehen des eingetrockneten Gemenges mit absolutem Alkohol ab, so liefert das verdampfte Filtrat den Methylharnstoff in schönen Prismen von vollkommener Reinheit. Der genauen Beschreibung, welche Wurtz von diesem Körper giebt, habe ich kaum noch etwas hinzuzusetzen; indessen möge bemerkt werden, dass der Methylharnstoff bei $100-101^{\circ}$ schmilzt. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

| | Theorie | Versuch |
|-------------|---------|---------|
| Kohlenstoff | 32.43 | 32.20 |
| Wasserstoff | 8.11 | 8.19. |

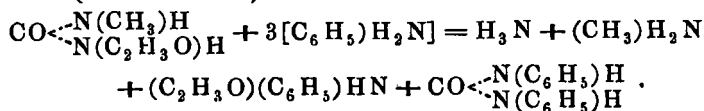
Durch sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird der Methylharnstoff in Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak gespalten.

Einwirkung der concentrirten Salpetersäure. Die bei der Behandlung des Methylacetylharnstoffs beobachteten Erscheinungen veranlassen natürlich, die directe Darstellung des Methylharnstoffnitrats mittelst Salpetersäure zu versuchen. Die Umwandlung erfolgt in der That über Erwartung leicht. Man braucht die Lösung des Methylacetylharnstoffs in gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure nur einige Minuten im Sieden zu erhalten, um beim Erkalten der Flüssigkeit eine schöne Krystallisation des schwer löslichen Nitrats des Harnstoffs zu gewinnen. Da die Abscheidung des Methylharnstoffs aus dem Nitrat mittelst Bariumcarbonats nicht mehr Mühe macht, als die analoge Zerlegung des gewöhnlichen salpetersauren Harnstoffs, so hat man in der Behandlung des so leicht aus dem Acetamid darstellbaren Körpers mit Salpetersäure ein einfaches und expeditives Verfahren, reichliche Quantitäten von Methylharnstoff zu erzeugen.

Im Besitze einer grösseren Menge dieses schönen Körpers musste ich mich begreiflich aufgefordert fühlen, seine Rückverwandlung in den Acetylkörper zu versuchen, welcher als Ausgangspunkt der Versuche gedient hatte. Diese gelingt denn auch durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Erhitzt man zu lange, so entstehen die bereits oben beschriebenen Zersetzungsproducte des Methylacetylharnstoffs; gleichzeitig bildet sich aber auch noch eine zweite, schwerer lösliche Verbindung, vielleicht ein Methyldiacetylharnstoff, welche indessen nicht weiter untersucht worden ist.

Einwirkung der Alkalien. Angesichts der im Vorstehenden dargelegten Ergebnisse konnte das Verhalten des als Methylacetylharnstoff angesprochenen Körpers nicht zweifelhaft sein. Derselbe zerfällt glatt einerseits in Kohlensäure und Essigsäure, andererseits in Ammoniak und Methylamin, welche sich zu gleichen Moleculen entwickeln. Wenn man den Harnstoff mit etwa dem anderthalbfachen Gewicht Natronhydrat und etwas Wasser zu einem dicken Brei anrührt und diesen in einem Destillirgefässe erhitzt, so wird alles Ammoniak und Methylamin ausgetrieben. Man muss etwas grosse Gefässe anwenden und vorsichtig erhitzen, da sich die Masse stark aufbläht. Die Zerlegung geht so leicht von Statten, dass sie sich vielleicht für die Darstellung des Methylamins verwerthen lässt. In meinen Versuchen wurde Ammoniak und Amin in Salzsäure aufgefangen, die Lösung bis zur Krystallisation des Salmiaks verdampft, die Mutterlauge von letzterem abgesogen und zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande, der verhältnissmässig wenig Salmiak enthielt, wurde das salzsaure Methylamin schliesslich mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus 20 g Acetamid wurden auf diese Weise 9,8 g salzsaures Methylamin, d. i. 85,6 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten. — Noch will ich erwähnen, dass der Harnstoff auch genau das

Verhalten gegen Anilin zeigte, welches die Theorie im Voraus bezeichnete. Wird derselbe mit Anilin gekocht, so entwickeln sich Ammoniak und Methylamin, und im Rückstand bleibt ein Gemenge von Acetanilid und Diphenylharnstoff, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht von einander trennen und an ihren Schmelzpunkten (112° und 235°) erkennen lassen.



Die im Vorstehenden mitgetheilten Ergebnisse laden nach verschiedenen Richtungen hin zu weiteren Versuchen ein.

Gehört die beim Acetamid beobachtete Umbildung den Amidinen an? Liefert also das Amid einer Säure von n Kohlen-

stoffatomen stets einen Harnstoff, in dessen Amidflügeln auf der einen Seite die eine unveränderte Säuregruppe mit n Kohlenstoffatomen, auf der andern die Alkylgruppe von $n-1$ Kohlenstoffatomen auftreten? Zur Entscheidung dieser Frage sind ausgedehntere Untersuchungen erforderlich. Ich will aber schon heute erwähnen, dass ich die Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf die dem Acetamid homologen Amide der dritten, vierten, fünften und achtzehnten Reihe bereits studirt habe, und dass hier wie beim Acetamid, *mutatis mutandis*, dieselben Erscheinungen beobachtet wurden. Ja mehr noch, die Amide der Substitutionsproducte der Essigsäure, der Chloressigsäure, der Aethylglycolsäure u. s. w. scheinen sich in ganz ähnlicher Weise zu verhalten.

Die hier angedeuteten Resultate gedenke ich der Gesellschaft schon demnächst in einer zweiten Mittheilung vorzulegen, allein ich beabsichtige die neue Harnstoffbildung auch in anderen von der grossen Heerstrasse weiter abliegenden Reihen von Amidverbindungen zu versuchen und möchte daher das weitere Studium dieser Reaction vorbehalten.

Schliesslich ist es mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, Hrn. Franz Mylius für die Ausdauer, Sachkenntniss und Geschicklichkeit zu danken, mit denen er für die Förderung der beschriebenen Versuche eingetreten ist.

498. J. W. Brühl: Ueber die Molekularrefraktion der Citracon- und Mesaconsäureäther.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Im 17. Hefte dieser Berichte, S. 2540, veröffentlicht Hr. W. H. Perkin eine Arbeit über Citracon- und Mesaconsäureäther, welche auch die Resultate der optischen Untersuchung dieser Körper durch Hrn. J. H. Gladstone enthält. Nur von wenigen Lesern wird die Mittheilung des Hrn. Gladstone dahin aufgefasst worden sein, dass seine Messungen die Gesetzmässigkeit, welche ich betreffs des Lichtbrechungsvermögens der ungesättigten Verbindungen entdeckt habe, bestätigen. Da sie nun in der That eine ganz ausgezeichnete Bestätigung dieses Gesetzes enthalten und auch in anderer Beziehung von Interesse sind, so will ich dieselben hier einer etwas eingehenderen Diskussion unterziehen.

In der folgenden Tabelle sind die Bestimmungen des Hrn. Gladstone zusammengestellt.