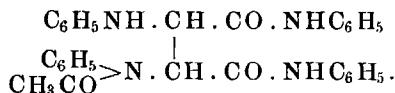


entsteht ein gelber, in grossen blättrigen Krystallen krystallisirender Körper vom Schmp. 252°, welcher sich gegen Lösungsmittel wie das Ausgangsmaterial verhält.

0.1340 g Substanz gaben 14.4 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 720 mm Druck.

Ber. für C ₃₀ H ₂₈ O ₃ N ₄	Gefunden
N 11.40	11.45 pCt.

Nach der Stickstoffbestimmung liegt eine Monoacetylverbindung vor, wahrscheinlich:



Chemisch-analytisches Laboratorium der Hochschule Bern.

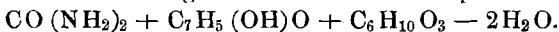
479. P. Biginelli: Ueber Aldehydureamide des Acetessigäthers. II.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine erste Mittheilung¹⁾ bezog sich auf das Benzureid des Acetessigäthers; in der gegenwärtigen zweiten soll die Allgemeingültigkeit der damals besprochenen Reaction dargethan werden.

Es ist bereits vor langer Zeit von H. Schiff²⁾ mitgetheilt worden, dass Harnstoff und Salicylaldehyd sich direct zu

Salicyldiureid, HO·C₆H₄·CH(NH·CO·NH₂)₂ + H₂O, vereinigen. Die Verbindung ist weniger stabil als das entsprechende Benzodiureid, aber sie wird resistenter und den Reactionen zugänglicher, wenn man zuerst im Vacuum und dann bei 90—100° das Wassermolekül austreibt. In solcher Form mit reichlich 2 Mol. Acetessigäther und etwas absolutem Alkohol rückfliessend gekocht, spaltet sich das Diureid in das Aethyl-β-uramidocrotonat von Behrend, während die Reste vereinigt bleiben nach den Proportionen:

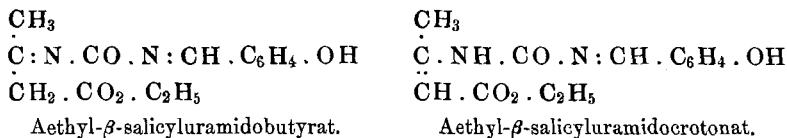


In der That kann dieselbe Verbindung direct erhalten werden, wenn man diese drei Constituenten mit Alkohol einige Zeit rückfliessend kochen lässt. In beiden Fällen erstarrt die Masse beim Erkalten krystallinisch und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man theils kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200°, theils grössere

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1317.

²⁾ Ueber condensirte Harnstoffe, Ann. Chem. Pharm. 151, 186 (1869).

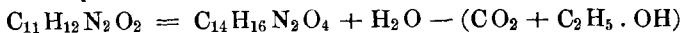
Prismen, welche erst bei 203—204° schmelzen. Beide Formen zeigen dieselbe Zusammensetzung, und es wäre wohl möglich, dass sie den beiden Isomeren entsprächen:



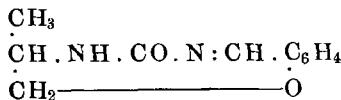
Aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung krystallisiren beim Erkalten die bei 199—200° schmelzenden Nadeln, auch dann, wenn die Lösung mit den bei 203—204° schmelzenden Prismen bereitet wurde. Lässt man die auskrystallisierten Nadelbüschel in der Flüssigkeit, so werden sie allmählich resorbirt und verwandeln sich in die prismatischen Krystalle, welche in diesem Falle die stabilere Form darstellen.

Die in Wasser nicht lösliche Verbindung zersetzt sich allmählich beim Kochen mit demselben. Vermöge ihres Phenolantheils löst sie sich in verdünnter kalter Kalilauge, aber nach kurzer Zeit beginnt die Zersetzung unter Gelbfärbung der Lösung, und zwar erfolgt die Zersetzung leichter bei der bei 199—200° schmelzenden Verbindung. Wird aber die alkalische Lösung dieser letzteren sogleich mit Kohlensäure übersättigt, dann erhält man die bei 203—204° schmelzenden Prismen.

Sättigt man die alkalische Lösung mit Kohlensäure, bis gerade die Verbindung auszufallen anfängt, und giebt dann überschüssige Salzsäure zu, so scheidet sich ein weisses Krystallpulver aus, welches dann aus heissem Alkohol in Nadeln krystallisiert. Diese schmelzen auch bei 250° nicht und zersetzen sich ohne Schmelzung bei 260 bis 270°; sie sind in verdünnten Alkalien nicht mehr löslich und widerstehen auch der zersetzenden Einwirkung verdünnter warmer Säuren weit mehr als die ursprüngliche Verbindung. Die analytischen Resultate entsprechen für diese Verbindung der Formel:



und die wahrscheinlichste Constitution derselben ist wohl die folgende:



oder auch die verdoppelte Formel. Da es sich hier um eine Reaction des Phenolhydroxyls handelt, so ist es klar, dass eine ähnliche Verbindung mit dem Benzureid nicht entsteht, wie sie denn auch mit anderen bis jetzt untersuchten Aldehyden nicht erhalten worden ist. Die eben beschriebene Verbindung eignet sich in verschiedener Weise zu Reactionen, über welche später ausführlicher berichtet werden soll.

Cuminolderivate.

Die Existenz eines Cuminopolyureids ist bereits von H. Schiff (a. a. O. p. 204) angedeutet worden, ohne dass er damals Näheres darüber mitgetheilt hätte. Giebt man zu einer ziemlich concentrirten wässrigen Harnstofflösung soviel Alkohol, dass sie Cuminol auflöst, ohne dass Harnstoff ausgefällt wird, und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln zwei Tage lang stehen, so nimmt die sich ausscheidende Masse immer mehr zu und schliesslich erstarrt die Lösung zu einem farblosen Brei eines Krystallpulvers, welches sich nicht in Wasser, sehr wenig in heissem Alkohol löst. Auf dem Filter mit Wasser und nach dem Trocknen noch mit Aether gewaschen, ist die Verbindung sogleich rein und ihre Analyse entspricht der Zusammensetzung des Cumindiureids, $\text{C}_6\text{H}_4<\text{CH}(\text{NH.CO.NH}_2)_2$. Sie schmilzt bei 175—176°, zersetzt sich erst bei 200° und verhält sich sonst wie andere aldehydische Ureide.

Auch die Einwirkung des Acetessigäthers führt zu ähnlichen Resultaten. Beim Kochen mit einer Lösung desselben in absolutem Alkohol oder direct beim rückfliessenden Kochen der alkoholischen Lösung der drei Componenten bildet sich eine Krystallmasse, welche aus gewässertem Alkohol in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln erhalten wird. Ihre Analyse entspricht der Formel:



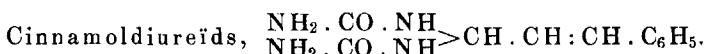
Diese Verbindung krystallisiert ebenfalls in einer labilen und einer stabilen Form. Die oben erwähnten feinen Nadeln schmelzen bei 161—162°, aber unter dem alkoholischen Lösungsmittel verwandeln sie sich im Verlauf einiger Tage in glasglänzende schiefe Oktaëder, welche erst bei 164—165° schmelzen. Die Umwandlung findet auch durch Schmelzung statt. Werden die feinen Nadeln in einem etwas weiten Schmelzröhren mehrmals geschmolzen und wieder erstarrt gelassen, so erhöht sich allmählich der Schmelzpunkt auf 164—165° und bleibt dann constant.

Cinnamolderivate.

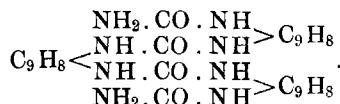
Auch Ureide des Zimmtaldehyds sind von H. Schiff bereits früher erhalten, aber nicht eingehender beschrieben worden. Ihre Untersuchung hatte ein gewisses Interesse, sofern Amidverbindungen leicht auch in die doppelte Bindung der Cinnamyldeivate eintreten. Aus Harnstoff und Zimmtaldehyd entstehen verschiedene Verbindungen. Zunächst konnte ich dabei bestätigen, was auch H. Schiff für mehrere andere Aldehyde gefunden hatte, dass mehr oder minder condensirte Ureide entstehen, je nachdem man Alkohol oder Wasser als Lösungsmittel anwendet.

Schüttelt man überschüssige, ziemlich concentrirte, wässrige Harnstofflösung mit Zimmtaldehyd, so löst sich letzterer und alsbald beginnt die Bildung eines weissen Körpers von krystallinischem Aussehen. In der hiervon abgegossenen Lösung fährt die Ureïdbildung fort, aber neben wenig von der besprochenen weissen Verbindung erhält man noch eine gewisse Menge einer gelblichen und weniger krystallinisch ausschenden. Beide können durch Abschwämmen getrennt werden. Mit Wasser, etwas Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, sind beide Verbindungen rein.

Das weisse krystallinische Hauptproduct schmilzt unter Zersetzung bei 172° . Seine Analyse führt genau zur Formel des



Die zweite Verbindung wird leichter rein und fast farblos erhalten, wenn man Harnstoff und Zimmtaldehyd in Alkohol unter schwacher Erwärmung auf einander wirken lässt. Das sehr feine Pulver schmilzt unter Zersetzung bei $183-184^{\circ}$ und seine Analyse ergiebt die Formel des Tricinnamoltetraureïds:

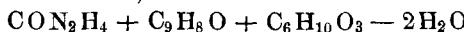


Man kann es als aus zwei Molekülen Diureid bestehend betrachten, welche, unter der entwässernden Wirkung des Alkohols, durch einen dritten Cinnamolrest verkettet werden.

Beide Verbindungen werden durch Kochen mit Wasser oder Alkohol sehr allmählich, durch verdünnte Säuren rascher in ihre Bestandtheile zerlegt. Rasche vollständige Zersetzung erfolgt auch, wenn die abgekühlte Suspension in Wasser mit salpetriger Säure behandelt wird. Sie verhalten sich überhaupt wie die anderen condensirten Harnstoffe, mit dem Unterschiede, dass sie, in Aether suspendirt, Brom absorbiren. Dies beweist zugleich, dass die doppelten Bindungen des Cinnamolrestes nicht an der Reaction theilnehmen.

Ein von diesen beiden verschiedenen, bei 212° schmelzendes Ureïd wurde noch erhalten, als man Zimmtaldehyd mit sehr überschüssiger verdünnter Harnstofflösung längere Zeit bei mittlerer Temperatur in Berührung liess. Wird dagegen sehr überschüssiger Zimmtaldehyd mit concentrirter Harnstofflösung eine Stunde lang bei $50-60^{\circ}$ digerirt, so erhält man eine bei $115-116^{\circ}$ schmelzende Verbindung. Beide habe ich bis jetzt noch nicht näher untersucht. Diese sämmtlichen Verbindungen verhalten sich in ganz gleicher Weise, wenn man sie mit überschüssigem Acetessigäther und etwas Alkohol kochen lässt. Es wird Harnstoff abgespalten, welcher sich für sich mit dem Acet-

essigäther umsetzt, bis das Verhältniss gleicher Moleküle der drei Constituenten erreicht ist, welche sich dann nach den Proportionen:



mit einander verbinden, und auch diese Verbindung kann nach den beiden Formeln:



Aethyl- β -cinnamuramidobutyrat

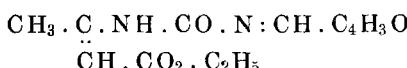


Aethyl- β -cinnamuramidocrotonat

constituit betrachtet werden. Sie krystallisiert aus kochendem Alkohol in Nadeln, welche bei 243—244° schmelzen, und dieselbe Verbindung kann, wie die früheren, auch direct aus den Constituenten dargestellt werden, wenn man dieselben in Alkohol löst und einige Zeit rückfliessend kochen lässt.

Tricinnamoltetrureïd ist für sich in kochendem absolutem Alkohol nur wenig löslich, löst sich aber ziemlich leicht, wenn man Zimmtaldehyd zusetzt. Wird die Lösung 4—5 Stunden lang rückfliessend gekocht, dann setzt sich beim Erkalten ein Theil des Tetrureïds unverändert ab und aus der Mutterlauge erhält man dann eine in Alkohol ziemlich lösliche Verbindung, welche daraus in bei 220° schmelzenden farblosen Nadeln krystallisiert. Dieselben werden durch Alkalien und verdünnte Säuren auch in der Wärme kaum angegriffen, widerstehen selbst der salpetrigen Säure, Acetessigäther wirkt nicht darauf ein und sie sind in kleinen Mengen sublimirbar. Die Verbindung ist noch reich an Stickstoff (12.7 pCt.), aber sie ist jedenfalls etwas von den condensirten Harnstoffen ganz Verschiedenes. Die Analysen entsprechen der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ oder $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Sie scheint nur ein durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatom zu enthalten, sonst aber sind die bis jetzt gesammelten Materialien nicht genügend, um eine Constitutionsformel aufzustellen. Ich behalte mir vor, auf diese Verbindung zurückzukommen, sobald ich sie eingehender studirt habe.

Nach den früheren Untersuchungen von H. Schiff¹⁾ bildet das Furfurol direct mit Harnstoff kein Ureïd, und auf Zusatz von Salzsäure erfolgt rasch Bildung eines violetten Körpers, welcher sich sogleich zu einer schwarzen hornartigen Masse weiter condensirt. Aber unter der Mitwirkung des Acetessigäthers entsteht das Ureïd, welches sich jedoch mit dem Aether sogleich weiter zu β -Furfururamidocrotonäther:



¹⁾ Eine farbige Harnstoffreaction, diese Berichte X, 773.

umsetzt. Es soll darauf hin auf's Neue versucht werden, die Ureide des Furfurols darzustellen.

Für die Acetessigätherderivate des Zimmtureids und des Furfureids scheinen ebenfalls zwei Krystallmodificationen zu existiren, aber die Schmelzpunkte derselben liegen jedenfalls sehr nahe bei einander. Dagegen haben die Schmelzpunktsdifferenzen für die bereits früher beschriebenen beiden Formen des Benzuramidderivates bestimmt beobachtet werden können. Während die in glänzenden Blättern kry stallisirende stabile Form, wie früher (diese Berichte XXIV, 1318) angegeben, bei 207—208° schmilzt, schmelzen die aus der heissen alkoholischen Lösung sich zuerst ausscheidenden Nadeln bei 206—206.5°, und auch diese gehen allmählich unter der Flüssigkeit in die stabilere Form über.

Florenz. Universitätslaboratorium.

480. Josef Nuricsán: Eine neue Bildungsweise des Carbonylsulfids.

[Vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der ungar. Akademie der Wissenschaften am 15. December 1890 vom Klassenpräsidenten C. v. Than.]

(Eingangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Vorschlag des Hrn. Professor C. v. Than versuchte ich im vorigen Frühjahr, die dem von ihm entdeckten Carbonylsulfid¹⁾ entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen darzustellen. Indem ich trockenes Kohlenoxyd und Selendampf durch eine auf höhere Temperatur erhitzte Glasröhre leitete, erhielt ich ein Gas, aus dessen Eigenschaften ich schliessen konnte, es mit der gesuchten Verbindung zu thun zu haben. Da aber das auf solche Weise erhaltene Gas bei näherer Prüfung sich als viel Kohlenoxyd enthaltend erwies, versuchte ich es auf anderem Wege darzustellen.

Nach mehreren erfolglosen Versuchen, deren Detaillirung ich bei dieser Gelegenheit unterlassen kann, dachte ich in der Einwirkung von Carbonylchlorid auf ein Metallselenid die einfachste Darstellungsweise gefunden zu haben. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, untersuchte ich zuvor, ob sich bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Metallsulfide Carbonylsulfid bildet. Der Probeversuch entschied diese Frage in bejahendem Sinne, und da diese Bildungsweise

¹⁾ Akad. Értekez. 1867 und Ann. Chem. Pharm. 5, 236.