

Die Base liefert mit verdünnter Salzsäure ein in dieser und in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das aus heissem Wasser umkrystallisiert wurde; nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man es in sehr schönen, sechsseitigen Prismen, die bei 150° sintern und bei 165° schmelzen; bei weiterem Erhitzen um einige Grade tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

0.1597 g Subst.: 0.3897 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

0.1069 g Subst.: 0.2620 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

0.1142 g Subst.: 10.1 ccm N (19°, 737.5 mm).

0.1031 g Subst. brauchten 2.35 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

0.1300 g Subst.: 0.0438 g AgCl.

C₂₃H₂₇N₃O.HCl + H₂O. Ber. C 66.43, H 7.23, N 10.10, Cl 8.51,
Gef. » 66.55, 66.84, » 7.54, 7.22, » 9.87, » 8.32, 8.54.

Während die Base C₂₃H₃₀N₄O, das Triacetondibenzamidin, zweisäurig ist, ist die eben besprochene von der Zusammensetzung C₂₃H₂₇N₃O einsäurig. Erhitzt man die erste etwa 15 Minuten lang auf 170°, so geht sie unter Ammoniakentwicklung in guter Ausbeute in die zweite Verbindung über, was in völliger Uebereinstimmung mit den für die Verbindungen gewählten und in der Einleitung discutirten Formeln steht.

471. Wilhelm Traube und Max Schall:

Ueber Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins ¹⁾.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Nach den Versuchen von W. Traube und H. Lorenz ²⁾ lassen sich die aus dem Diacetonamin leicht zu erhaltenden cyclischen Thioharnstoffe nach den gebräuchlichen Methoden nicht entschwefeln und in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen, die Oxypyrimidine, überführen.

Man kann diese letzteren jedoch leicht gewinnen, wenn man von den noch nicht zum Ringe geschlossenen Diacetonthiocarbamiden, d. h. den directen Anlagerungsproducten der Senföle an das Diacetonamin, ausgeht.

Eine alkoholische Lösung des Diacetonphenylthioharnstoffs z. B. spaltet beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd langsam schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, ihren gesammten Schwefelgehalt als Quecksilbersulfid ab, und es resultirt beim Eindampfen der

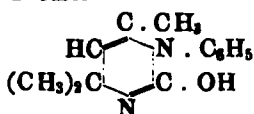
¹⁾ Vergl. M. Schall: Ueber cyclische Harnstoff- und Guanidin-Derivate des Diacetonamins. Inaug.-Dissertation. Erlangen 1899.

²⁾ Vergl. die voranstehende Mittheilung.

vom Schwefelquecksilber getrennten Flüssigkeit ein gelbliches, nicht erstarrendes Oel, welches unzweifelhaft der Diacetonphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ ist.

Erwärmt man diese Substanz mit Eisessig und verdampft schliesslich diesen letzteren, so gelangt man nunmehr zu einer gut krystallisirenden Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}N_2O$ besitzt, sich also von dem als Ausgangskörper angewandten Anhydrodiacetonphenylthioharnstoff durch den Mindergehalt der Elemente des Schwefelwasserstoffs unterscheidet.

Die Verbindung ist demnach als Anhydrodiacetonphenylharnstoff oder Trimethyl-phenyl-Dihydro-oxypyrimidin anzusprechen und ihr die Formel



suzuertheilen.

Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und in Gestalt glänzender Blättchen vom Schmp. 161° erhalten.

Die Krystalle sind in Wasser wenig löslich; concentrirte, nicht aber verdünnte Mineralsäuren lösen sie leicht; die Verbindung ist also eine nur schwache Base.

0.1395 g Sbst.: 0.3679 g CO_2 , 0.0969 g H_2O .

0.1323 g Sbst.: 15.3 ccm N (19° , 757 mm).

$C_{13}H_{16}N_2O$. Ber. C 72.22 H 7.41 N 12.96.

Gef. » 71.93, » 7.72, » 13.26.

Nimmt man die Entschwefelung des Diacetonphenylthioharnstoffs durch Quecksilberoxyd bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak vor, so erhält man sogleich einen sauerstofffreien Körper, ein cyclisches Guanidin, das Anhydrodiacetonphenylguanidin oder Trimethyl-phenyl-amino-dihydropyrimidin.

0.1986 g Sbst.: 0.5274 g CO_2 , 0.1467 g H_2O .

0.0784 g Sbst.: 13.2 ccm N (18° , 765 mm).

$C_{13}H_{17}N_3$. Ber. C 72.55, H 7.91, N 19.53.

Gef. » 72.42, » 8.21, » 19.68.

Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 161° . Sie besitzt stark basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, die indessen meist schlecht krystallisiren.

Lediglich das Platindoppelsalz wurde in schönen Krystallen erhalten. Die Analyse desselben ergab:

0.1501 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.0582 g H_2O .

0.1022 g Sbst.: 9.2 ccm N (14° , 744 mm).

0.2011 g Sbst.: 0.0463 g Pt.

$(C_{13}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Ber. C 37.19, H 4.29, N 10.10, Pt 23.13.

Gef. » 36.99, » 4.31, » 10.37, » 23.02.

Der aus Diacetonamin und Tolylsenöl dargestellte Diaceton-tolythioharnstoff schmilzt bei 168°.

0.1300 g Sbst.: 3042 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

0.1310 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 753 mm).

0.2100 g Sbst.: 0.180 g BaSO₄.

C₁₄H₂₀N₂OS. Ber. C 63.63, H 7.74, N 10.67, S 12.12.

Gef. » 63.81, » 7.57, » 10.86, » 11.81.

Behandelt man denselben wie oben bei der Phenylverbindung angegeben ist, in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man zunächst ebenfalls wieder einen nicht krystallisirenden Körper, der durch Eisessig in den Anhydrodiaceton-tolytharnstoff verwandelt wird.

Dieser ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und erhält ihn dann in Gestalt nadelförmiger Krystalle, deren Schmp. bei 151° liegt.

0.2020 g Sbst.: 5484 g CO₂, 0.1554 g H₂O.

0.1784 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 740 mm).

C₁₄H₁₈N₂O. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 73.38, » 8.04, » 12.46.

Auch vom Diacetonxylythioharnstoff aus wurde ein entsprechender cyclischer Sauerstoffharnstoff erhalten.

472. Wilhelm Traube und A. Eyme: Ueber Additionsreactionen der Carbodilimide.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Institutes zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat kürzlich gezeigt ¹⁾, dass das Dicyan sich mit grosser Leichtigkeit an den Natrium-Malonsäureester, -Acetessigester und ähnliche Verbindungen anlagert.

Zu dieser Additionsreaction sind beide Cyangruppen des Dicyans in gleicher Weise befähigt; man kann sowohl solche Körper darstellen, die ein Molekül der Verbindungen vom Acetessigestertypus, als auch solche, die zwei Moleküle derselben auf ein Dicyanmolekül enthalten. Bei der Prüfung, ob andere Cyanverbindungen sich ebenfalls an jene Körper anlagern lassen, hat sich, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, ergeben, dass dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, wenigstens nicht unter den für die Anlagerung des Dicyans eingehaltenen Bedingungen.

¹⁾ Diese Berichte 31, 191 und 2938.