

Durch Umkrystallisiren aus Ligoïn erhält man die Substanz rein. Dieselbe schmilzt bei 155° corr. (Lossen¹⁾ giebt 154° an), ist löslich in kaltem Benzol und siedendem Ligoïn und besitzt im Uebrigen die von Lossen angegebenen Eigenschaften.

0.1426 g Stbst.: 0.4948 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. » 94.63, » 5.75.

Genf, den 1. Juni 1901. Universitätslaboratorium.

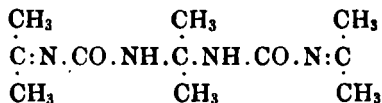
336. Arthur Weinschenk: Ueber eine Condensation von Aceton mit Harnstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium des physikalischen Vereins in Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Ueber Condensation von Aceton mit Harnstoff habe ich trotz eifrigen Suchens in der Litteratur nur eine einzige Angabe von P. Riehm²⁾ finden können. Dieser Autor ist durch Erhitzen von Aceton und Harnstoff mit Condensationsmitteln, wie Chlorzink und Phosphorpentoxyd, auf eine Temperatur von 110—140° zu sauerstofffreien Pyridinbasen gelangt.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob man nicht durch Wahl geeigneter Bedingungen bei einer niedrigeren Temperatur zu einem echten, also sauerstoffhaltigen Harnstoffderivat gelangen könne. Ich habe derartige Versuche ursprünglich in der Absicht unternommen, ringförmige Harnstoffverbindungen direct aus Aceton darzustellen, habe indess ein Product von der Zusammensetzung C₁₁H₂₀O₂N₄ erhalten, dessen relativ leichte Spaltbarkeit in seine Componenten eine ringförmige Auffassung unwahrscheinlich macht. Die Elementaranalyse des Körpers lehrt, dass sich 3 Moleküle Aceton mit 2 Molekülen Harnstoff unter Austritt von 3 Molekülen Wasser vereinigen. Das Condensationsproduct ist als Triacetondiharnstoff zu bezichnen, welchem die Constitutionsformel



zukommen dürfte.

Während Harnstoff als solcher mit Aceton sich weder bei gewöhnlicher Temperatur noch auch beim Kochen am Rückflusskühler condensirt, gelang die Vereinigung von salzsaurem Harnstoff mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 141, 79 [1867].

²⁾ Ann. d. Chem. 238, 20.

dem siedenden Keton, wenn auch bisher nicht gerade mit guter Ausbeute, so doch relativ leicht.

Die Darstellung von salzsaurem Harnstoff bewirkte ich, indem ich in den unter wasserfreiem Aceton suspendirten Harnstoff direct gasförmigen Chlorwasserstoff einleitete. Hierbei beobachtete ich Folgendes:

Beim Einleiten von Salzsäuregas in das Gemenge von überschüssigem Aceton und Harnstoff, wobei merkliche Erwärmung stattfindet, verschwinden allmählich die Krystalle des Harnstoffs, und an ihre Stelle tritt zunächst ein öliges Gemisch von salzsaurem Harnstoff mit etwas Aceton. Wird nach dem völligen Verschwinden der Krystalle das Einleiten von Chlorwasserstoffgas fortgesetzt, so löst sich das ölige Gemisch im Aceton allmählich wieder zu einer klaren Lösung auf. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, dass sich zunächst ein chlorwasserstoffärmeres Hydrochlorid des Harnstoffs bildet, welches in Aceton schwer löslich ist, und dass dieses durch weitere gasförmige Salzsäure in ein leicht acetonlösliches, säurereicheres Salz übergeführt wird. In der That finden sich in der Litteratur zwei verschiedene Hydrochloride des Harnstoffs beschrieben. So erhielt Dessaignes¹⁾ ein Salz von der Zusammensetzung $2\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$, während Erdmann und Krutzsch²⁾ bereits vorher ein solches von der Zusammensetzung $\text{CH}_4\text{ON}_2 \cdot \text{HCl}$ gewonnen hatten.

Zur Darstellung des Condensationsproductes leitet man zweckmässig so lange gasförmige Salzsäure in das Gemenge von Aceton und Harnstoff, bis die Harnstoffkrystalle nahezu verschwunden sind, und kocht das entstandene ölige Gemisch ca. 7 Stunden mit dem überstehenden Aceton am Rückflusskühler. Nach dieser Zeit zeigte sich das theilweise noch vorhandene Oel reichlich von farblosen Kryställchen des Triacetondiharnstoffs durchsetzt, welche sich indessen bei längerem Kochen kaum mehr vermehrten. Zu ihrer Gewinnung wurde der nicht condensirte salzsaure Harnstoff durch Zusatz von Alkohol zur Reactionsmasse in Lösung gebracht, das Condensationsproduct abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute betrug gewöhnlich etwas mehr als die Hälfte vom Gewicht des angewendeten Harnstoffs. Das Product erwies sich als salzsäurefrei.

Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie scheidet sich daraus beim Erkalten mitunter in centimeterlangen Krystallen, welche schief abgeschnittene Blätter darstellen, mit 3 Molekülen Krystallwasser aus. Das Letztere entweicht sowohl im Vacuum als bei 100° langsam und unvollständig, indessen vollständig bei $120-125^\circ$.

¹⁾ Jahresberichte 1854, 677 (Beilstein I, 1294).

²⁾ Journ. f. prakt. Chem., A. F. 25, 506 (Beilstein I, 1294).

1.6822 g Sbst.: 0.3019 g Verlust.

$C_{11}H_{20}O_2N_4, 3H_2O$. Ber. H_2O 18.36. Gef. H_2O 17.95.

0.1324 g (bei 120—125° getrocknet) Sbst.: 0.2692 g CO_2 , 0.1004 g H_2O .
— 0.1163 g Sbst.: 23.6 ccm N (13.5°, 751.5 mm). — 0.1221 g Sbst.: 24.8 ccm N (15°, 749 mm).

$C_{11}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 55.00, H 8.33, N 23.33.

Gef. » 55.44, » 8.42, » 23.66, 23.44.

Der Triacetondiharnstoff besitzt eine nur mässige Löslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, es genügen indess schon ca. 2 Theile kochenden Wassers zur Lösung. In Aethyl- und Methyl-Alkohol ist er in der Kälte schwer, bedeutend leichter in der Wärme löslich. Aus letzteren Solventien scheidet er sich häufig in magnetnadelförmigen Krystallen aus. In Aether ist er unlöslich. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 265—268° (uncorr.), wobei sie sich zersetzt. Geringe Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt stark herab.

Kalten, verdünnten Säuren gegenüber verhält sich der Triacetondiharnstoff wie eine Base, indem er von denselben bedeutend leichter als von Wasser gelöst und aus der sauren Lösung durch Alkalien wieder ausgefällt wird.

Gegen unter gewöhnlichem Druck siedendes Wasser ist der Körper vollkommen beständig; dagegen erleidet er mit Wasser im Einschmelzrohr bei Temperaturen, welche 140—150° übersteigen, Spaltung in Ammoniak, Kohlensäure und Aceton.

Dieselbe Zersetzung erleidet er mit verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Erden schon bei weit niedrigeren Temperaturen. Beim Kochen mit verdünnter Salz- und Schwefelsäure färbte sich die Flüssigkeit alsbald zunächst gelb, dann tief gelbroth. Neben den bereits genannten Zersetzungsproducten fanden sich bei dieser Art der Spaltung äusserst minimale Mengen einer eigenartig riechenden, sowie einer amorphen, in Aether löslichen Substanz basischen Charakters vor. Starke, nitrosetfreie Salpetersäure zersetzt bei gelindem Erwärmen die Substanz in Harnstoff und Aceton. Der erstere scheidet sich aus der Lösung als salpetersaurer Harnstoff beim Erkalten ab.

Alkalien und alkalische Erden spalten den Triacetondiharnstoff zwar langsamer als Säuren, jedoch liefert die mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur übergossene Substanz bei Zugabe von etwas Jod bereits deutlichen Jodoformgeruch (Bildung von Aceton).

Es ist mir gegenwärtig nicht möglich, analog auszuführende Condensationen der Ketone mit Harnstoffen zu versuchen; ich möchte mir derartige Untersuchungen für einige Zeit vorbehalten.