

Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid studirt, welches ja häufig ähnlich reagirt, wie Benzaldehyd. Man erhielt einen schön krystallisirenden Körper vom Schmp. 220°, dessen gelbe Farbe jedoch schon darauf hinzudeuten schien, dass kein Triazin vorlag; denn die nicht nitrirten Triazine sind farblos. Eine mit amylnalkoholischer Kalilauge ausgeführte Verseifung gab hierüber Gewissheit: aus der mit Wasser verdünnten Lösung wurde mit Aether Amidoazotoluol wiedergewonnen, während die angesäuerte Lösung an Aether Phtalsäure abgab. Es lag demnach ein einfaches Acidylderivat vor.  
Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

#### 465. Emil Fischer und Fritz Frank: Neuer Abbau des Theobromins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 5. November; vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. E. Fischer.)

Aehnlich dem Caffeïn und dem Xanthin wird das Theobromin durch Salzsäure und Kaliumchlorat, wie der Eine von uns vor längerer Zeit gezeigt hat, zum grösseren Theil in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff gespalten<sup>1)</sup>. Andererseits erhält man aus dem Caffeïn bei Ausschluss von Wasser, z. B. in Chloroformlösung, durch Einwirkung von Chlor fast ausschliesslich Chlorcaffein<sup>2)</sup>. Man hätte demnach erwarten sollen, dass bei dem homologen Theobromin unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Chlorderivat entstehe. Der Versuch hat aber ganz andere Resultate ergeben. Bei andauernder Einwirkung von trockenem Chlor auf die in siedendem Chloroform suspendirte Base entsteht ein chlorreiches Product, welches aus der Chloroformlösung in prächtigen Krystallen ausfällt und so leicht zersetzlich ist, dass die Feststellung seiner Formel bisher nicht möglich war. Durch Wasser wird dasselbe ausserordentlich leicht angegriffen und in eine neue Säure,  $C_7H_8N_4O_3$ , verwandelt, welche drei Sauerstoffatome mehr, als das Theobromin enthält, und welche wir »Theobromursäure« nennen. Ihre Ester entstehen bei der gleichen Behandlung der Chlorverbindung mit Methyl- oder Aethyl-Alkohol und lassen sich auch aus der Säure selbst leicht bereiten.

Die Theobromursäure ist bisher ohne Analogie, und wir haben auch vergebens versucht, das entsprechende Product aus dem Caffeïn zu bereiten. Das beweist wieder, wie sehr die Verwandlung der Xanthinkörper und analoger Derivate des Purins von scheinbar

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 215, 304.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 221, 336.



entsteht eine neue, schön krystallisirende Verbindung, welche »Theürsäure« genannt werden mag.

Ueber die Structur dieser Verbindungen gestatten unsere bisherigen Beobachtungen kein sicheres Urtheil.

Von concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Theobromursäure und ihre Ester schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich zerlegt. Dabei entsteht, neben einer anderen, nicht näher untersuchten Säure, in kleinerer Menge ein neutraler Körper,  $C_5H_{10}N_4O_3$ . Derselbe wurde als das Dimethylderivat des von E. Schmidt<sup>1)</sup> dargestellten Carbonyldiharnstoffs,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , erkannt. Er konnte synthetisch aus Phosgen und Monomethylharnstoff nach der Gleichung:



gewonnen werden. Wir nennen ihn »Carbonyldimethylharnstoff«. Durch salpetrige Säure wird er in die Mononitroverbindung,  $C_5H_9N_4O_3 \cdot (NO)$ , verwandelt, worans man auf die Anwesenheit einer Imidgruppe schliessen kann. Diese Verbindung zerfällt beim Kochen mit Wasser und liefert, neben Kohlensäure und Methylamin, zwei krystallisirte Producte. Das eine ist die noch unbekannte Monomethylcyanursäure, das andere hat die Formel  $C_3H_7N_3O_2$  und ist wahrscheinlich das ebenfalls noch unbekannte Monomethylbiuret. Da dasselbe auch noch ein Nitrosamin liefert, so glauben wir ihm die Structurformel:  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  geben und aus seiner Bildung durch Zersetzung des Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs folgern zu dürfen, dass der Carbonyldimethylharnstoff die Formel:



hat. Seine Entstehung aus Theobromin würde sich allerdings nicht in einfacher Weise deuten lassen. Aber wir sehen darin keine besondere Schwierigkeit, weil bei der Spaltung der Theobromursäure mit concentrirter Salzsäure eine secundäre Verkuppelung der beiden Monomethylharnstoffreste zum Carbonyldimethylharnstoff stattfinden kann.

#### Einwirkung von trockenem Chlor auf Theobromin.

Wird die gepulverte Base in der 25-fachen Menge trockenem und alkoholfreiem Chloroforms suspendirt und in die am Rückflusskühler siedende Flüssigkeit ein starker Strom von Chlor, welches durch Phosphorpentoxyd getrocknet ist, eingeleitet, so erfolgt, je nach der Menge des Theobromins, nach 1 bis 2 Stunden klare Lösung. Man setzt aber das Einleiten des Chlors noch mehrere Stunden fort, bis es nicht mehr absorbirt wird, und lässt dann die klare gelbe Flüssig-

<sup>1)</sup> Journ. pract. Chem. [2] 5, 39.

keit, geschützt vor Feuchtigkeit, in der Kälte 24 Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Reactionsproduct in schönen Krystallen ab, welche meist zu harten Krusten verwachsen sind. Dieselben sind leicht zersetzlich und zerfallen schon an trockner Luft in kürzerer Zeit zu einem weissen Pulver. Will man sie aufbewahren, so müssen sie nach Entfernen der Mutterlauge und raschem Waschen mit trockenem Chloroform sofort in hermetisch schliessende Gefässe gebracht werden. Die Analysen der chlorreichen Substanz haben so schwankende Werthe ergeben, dass sie für die Berechnung einer Formel unbrauchbar waren. Den einzigen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Zusammensetzung giebt deshalb die Verwandlung der Chlorverbindung in Theobromursäure.

#### Theobromursäure, $C_7H_8N_4O_5$ .

Uebergiesst man die zuvor beschriebene, gepulverte Chlorverbindung, entweder frisch oder nachdem sie auf Thontellern getrocknet ist, mit der doppelten Menge kalten Wassers, so findet eine ziemlich lebhaftere Reaction statt, welche durch gute Abkühlung gemildert wird. Ohne dass Lösung erfolgt, verwandelt sich dabei die Chlorverbindung in Theobromursäure. Dieselbe wird filtrirt und mit kaltem Wasser, später mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute schwankt je nach der Qualität der Chlorverbindung und der Sorgfalt der Kühlung zwischen 80 und 90 pCt. der Theorie. Das Rohproduct ist so rein, dass es für alle später beschriebenen Verwandlungen direct benutzt werden kann. Für die Analyse wurde es in etwa 80 Theilen Wasser von 30° durch tüchtiges Schütteln gelöst, durch starke Abkühlung wieder abgesehieden und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

|   | Berechnet für $C_7H_8N_4O_5$ | Gefunden |       |        |
|---|------------------------------|----------|-------|--------|
|   |                              | I.       | II.   | III.   |
| C | 36.84                        | 36.83    | 36.96 | 36.78  |
| H | 3.51                         | 3.87     | 4.04  | 3.76   |
| N | 24.56                        | 24.43    | 24.40 | 24.58. |

Die Säure schmilzt gegen 178° (corr. 181°) unter lebhafter Gasentwicklung. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird beim Kochen unter Kohlensäureentwicklung bald zerstört. Man muss daher die Säure aus lauwarmem Wasser oder aus viel warmem Aceton umkrystallisiren; sie wird dabei in der Regel in kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen erhalten. In Chloroform ist sie recht schwer und in Aether noch schwerer löslich, in kochendem Alkohol löst sie sich erheblich leichter und kann daraus bei schnellem Arbeiten ohne grossen Verlust umkrystallisirt werden. Sie giebt keine Murexidreaction und reducirt auch nicht die ammoniakalische Silberlösung.

## Ester der Theobromursäure.

Dieselben entstehen sowohl aus der freien Säure durch Kochen mit einer schwachen alkoholischen Salzsäure, als auch durch Einwirkung von Alkohol auf die Chlorverbindung des Theobromins. Nach dem letzten Verfahren lassen sie sich am bequemsten bereiten.

**Aethylester.** Trägt man die frisch bereitete Chlorverbindung des Theobromins in die 5-fache Menge stark gekühlten Aethylalkohols ein, so erfolgt beim Umschütteln nach einiger Zeit klare Lösung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt dann, unter gleichzeitiger Rothfärbung der Flüssigkeit, die Krystallisation des Theobromursäureäthylesters. Nach ein- bis zweistündigem Erwärmen wird gekühlt, um die Krystallisation zu vervollständigen. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt 75–80 pCt. der Theorie, gerechnet vom angewandten Theobromin. Zur Reinigung ist wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol nöthig. Für die Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{12}N_4O_5$ .

Procenle: C 42.19, H 4.69, N 21.87.

Gef. » » 42.54, 42.12, » 5.21, 5.15, » 21.76, 21.88.

Der Ester schmilzt bei 208° (corr. 212°) ohne Gasentwicklung. Er löst sich in ungefähr 20–22 Theilen kochendem Alkohol und fällt daraus beim Erkalten in ziemlich compacten, farblosen Krystallen, welche als eine Combination von Prismen und Pyramiden erscheinen. Bei 16° sind 310 Gewichtstheile absol. Alkohol zur Lösung nöthig. In der 10-fachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 löst sich der Ester ziemlich leicht und wird davon partiell in Theobromursäure zurückverwandelt. Mit rauchendem Jodwasserstoff giebt er dasselbe Product wie die Theobromursäure.

**Methylester.** Derselbe entsteht aus dem Chlorid auf die gleiche Art durch Behandlung mit Methylalkohol. Er krystallisirt noch schöner, als die Aethylverbindung und ist in Folge dessen leichter zu reinigen. Der bei 120° getrocknete Ester gab folgende Analysenwerthe:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_5$ .

Procenle: C 39.67, H 4.13, N 23.14.

Gef. » » 40.03, 39.76, » 4.33, 4.37, » 23.05, 23.06.

Er schmilzt bei 195–196° (corr. 199–200°) und löst sich in ungefähr 20 Theilen siedendem Methylalkohol und 95 Theilen Methylalkohol von 14°. Die Krystalle sind denen der Aethylverbindung ähnlich, aber schöner ausgebildet.

Will man die gleiche Verbindung aus der Theobromursäure darstellen, so kocht man dieselbe mit der 12-fachen Menge Methylalkohol, welcher 5 pCt. Salzsäure enthält, 4 Stunden am Rückflusskühler.

Aus der klaren Lösung scheidet sich dann beim längeren Stehen in der Kälte der Ester ab. Die Ausbeute beträgt mehr, als 60 pCt. der angewandten Säure.

### Methylparabansaurer Methylharnstoff.

Wird die gepulverte Theobromursäure in die 5-fache Menge Wasser, welches auf 70—80° erwärmt ist, eingetragen, so löst sie sich rasch unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; erhitzt man dann noch etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade, bis die Gasentwicklung aufhört, so ist die Zersetzung vollständig, und die Flüssigkeit enthält jetzt fast ausschliesslich methylparabansauren Methylharnstoff.

Sie wird am besten unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand aus der 6-fachen Menge Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt fast 80 pCt. der angewandten Theobromursäure. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung rein erhalten. Für die Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 35.64, H 4.95, N 27.72.

Gef. » » 35.73, 35.78, » 5.16, 4.88, » 27.63, 27.31.

Die Verbindung schmilzt bei 126—127° (corr. 127—128°) und zersetzt sich gegen 195°. Sie reagirt stark sauer, löst sich schon in der gleichen Menge warmen Wassers und ungefähr in der 6-fachen Menge kochenden Alkohols, schwerer wird sie von Aceton und Aether aufgenommen. Entsprechend ihrer Zusammensetzung zeigt sie zugleich die Reactionen des Methylharnstoffs und der Methylparabansäure. Erwärmt man z. B. ihre wässrige Lösung mit überschüssigem Baryumhydroxyd auf dem Wasserbade, so bildet sich alsbald ein Niederschlag von Baryumoxalat, dessen Menge nahezu der Theorie entspricht, und aus dem Filtrat lässt sich leicht in bekannter Weise reiner Methylharnstoff (Schmelzpunkt gefunden 102°) isoliren.

Aehnlich den Alkalien wirkt das Phenylhydrazin. Kocht man die Verbindung in wässriger Lösung mit überschüssigem essigsäurem Phenylhydrazin am Rückflusskühler, so beginnt nach etwa 1 Stunde die Abscheidung von blättrigen Krystallen, welche Oxalylphenylhydrazin sind.

Versetzt man ferner die wässrige Lösung mit einer zur Bindung des Methylharnstoffs nöthigen Menge Salzsäure, so krystallisirt bei genügender Concentration und guter Abkühlung Methylparabansäure. Noch leichter gelingt die Isolirung der letzteren, wenn man die auf 0° gehaltene wässrige Lösung der Verbindung mit gasförmiger salpetriger Säure behandelt. Es scheidet sich dann Nitrosomethylharnstoff ab (gefunden Schmelzpunkt 124°).

Analyse: Ber. für  $C_2H_5N_2O \cdot NO$ .

Procente: N 40.7.

Gef. » » 40.1.

Beim Verdampfen der Mutterlauge resultirt die Methylparabansäure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein gewonnen wird.

Analyse: Ber. für  $C_4H_4N_2O_3$ .

Procente: N 21.8.

Gef. » » 21.8.

Synthese des methylparabansauren Methylharnstoffs. Dass die Verbindung aus den beiden Componenten leicht bereitet werden kann, ist schon erwähnt. Es genügt, molekulare Mengen derselben in heisser, concentrirter, wässriger Lösung zusammenzubringen. In der Kälte krystallisirt dann die Verbindung. Sie lässt sich aber auch durch 24-stündiges Erhitzen von 1 Mol. Aethyloxalat und 2 Mol. trockenem Methylharnstoff im geschlossenen Gefäss auf  $100^{\circ}$  synthetisch darstellen. Die in der Wärme flüssige Mischung scheidet nämlich beim Erkalten Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol alle Eigenschaften des methylparabansauren Methylharnstoffs zeigen.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{10}N_4O_4$ .

Procente: C 35.64, H 4.95, N 27.72.

Gef. » » 35.49, » 5.05, » 27.90.

Die Ausbeute beträgt allerdings nur 15—20 pCt. der Theorie.

Dieses Verfahren bedeutet natürlich auch eine neue Synthese der Methylparabansäure.

### Hydrotheobromursäure.

Wird fein gepulverte Theobromursäure in die 10-fache Menge Jodwasserstoff (spec. Gewicht 1.96) eingetragen, so beginnt alsbald die Färbung der Lösung durch Jod. Fügt man noch gepulvertes Phosphoniumjodid hinzu, so schreitet die Reduction schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich vorwärts. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade kann die Operation sehr beschleunigt werden. Die Reduction ist beendet, wenn die Lösung völlig farblos geworden ist. Man giesst sie dann in das dreifache Volumen Wasser. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des Hydrotheobromursäureanhydrids. Nach 12-stündigem Stehen bei niederer Temperatur wird die Masse filtrirt und aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Das Anhydrid wird so in schönen, langen, farblosen Nadeln erhalten, deren Menge 75—80 pCt. der Theorie beträgt. An Stelle der Theobromursäure kann man ebenso gut ihre Ester verwenden. Die Reduction mit Jodwasserstoff verläuft dann mit demselben Resultat, weil

die Ester eine gleichzeitige Verseifung erleiden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf  $125^{\circ}$  nicht an Gewicht. Sie hat die Zusammensetzung  $C_7H_8N_4O_4$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_8N_4O_4$ .

|      |           |          |         |               |
|------|-----------|----------|---------|---------------|
|      | Procente: | C 39.62, | H 3.77, | N 26.41.      |
| Gef. | »         | C 39.78, | 39.80,  | 39.78, 39.71. |
| »    | »         | H 4.11,  | 3.98,   | 4.02, 4.00.   |
| »    | »         | N 26.36, | 26.33,  | 26.21.        |

Die Verbindung schmilzt gegen  $255^{\circ}$  (corr.  $264^{\circ}$ ) unter lebhafter Gasentwicklung und Bräunung. Von siedendem Wasser verlangt sie zur Lösung ungefähr 60 Theile, in kaltem Wasser und in Alkohol ist sie recht schwer löslich. Von kalten verdünnten Alkalien wird sie sofort und von warmem Ammoniak auch sehr rasch gelöst und in Salze der Hydrotheobromursäure verwandelt.

Um letztere darzustellen, löst man das Anhydrid in etwa 20 Th. warmer verdünnter Natronlauge und übersättigt nach dem Abkühlen mit Salzsäure. Die bald als dicker Krystallbrei ausfallende Hydrotheobromursäure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Sie bildet lange, farblose, verfilzte Nadeln, welche im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_4O_5 + H_2O$ .

|      |           |          |                      |
|------|-----------|----------|----------------------|
|      | Procente: | C 33.87, | H 4.84.              |
| Gef. | »         | » 33.80, | 33.97, » 4.97, 4.85. |

Das Krystallwasser entweicht langsam schon im Vacuumexsiccator und rasch bei  $110^{\circ}$ .

|               |           |              |
|---------------|-----------|--------------|
| Analyse: Ber. | Procente: | $H_2O$ 7.26. |
| Gef.          | »         | » 7.11.      |

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}N_4O_5$ .

|      |           |          |         |          |
|------|-----------|----------|---------|----------|
|      | Procente: | C 36.52, | H 4.35, | N 24.35. |
| Gef. | »         | » 36.84, | » 4.48, | » 24.24. |

Die trockne Säure zersetzt sich gegen  $225^{\circ}$  (corr.  $231^{\circ}$ ) unter lebhaftem Aufschäumen, nachdem sie vorher gesintert ist; bei der wasserhaltigen tritt dieselbe Zersetzung bei ungefähr  $218^{\circ}$  ein. Von kochendem Wasser verlangt sie zur Lösung ungefähr 20 Theile, in kaltem Wasser ist sie sehr schwer und in Alkohol oder Aceton ziemlich schwer löslich. Von verdünntem Ammoniak wird sie schon in der Kälte sofort gelöst, und diese Lösung reducirt Silbersalze nicht. Ebenso leicht, wie die Säure aus dem Anhydrid entsteht, kann sie durch Mineralsäuren in dieses zurückverwandelt werden. Kocht man sie z. B. mit der 15-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure 2 Stunden am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Erkalten das Anhydrid in Nadeln ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigten.

Analyse: Ber. Procente: C 39.62, H 3.77.

Gef. » » 39.92, » 3.76.

Hydrotheobromursäureaethylester,  $C_7H_9N_4O_5 \cdot C_2H_5$ . Wird die fein gepulverte Säure mit der 40-fachen Menge Alkohol, welcher 5 pCt. Salzsäure enthält, am Rückflusskühler gekocht, so geht sie rasch in Lösung und nach 10–15 Minuten beginnt die Krystallisation des schwer löslichen Esters. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Man lässt erkalten und filtrirt die feinen, farblosen, verfilzten Nadeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Analyse wurde das Product aus Alkohol umkrystallisirt und bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Rasch erhitzt, schmilzt der Ester bei  $202-203^{\circ}$  (corr.  $206-207^{\circ}$ ). Er löst sich in ungefähr 70 Gewichtstheilen siedendem Alkohol, in Wasser ist er schwerer löslich. Seine leichte Bildung spricht für die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Hydrotheobromursäure.

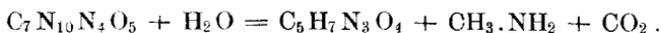
Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}N_4O_5$ .

Procente: C 41.86, H 5.43, N 21.71.

Gef. » » 41.78, 41.73, » 5.44, 5.49, » 21.75.

#### Spaltung der Hydrotheobromursäure durch Baryt.

Beim Kochen mit verdünntem Barytwasser zerfällt die Hydrotheobromursäure nach der Gleichung:



Thëursäure      Methylamin      Kohlensäure

Da die Thëursäure bei weiterer Einwirkung von Baryt zerstört wird, so ist es nöthig, die Menge des letzteren so zu wählen, dass er gerade zur Bindung der Kohlensäure und der Thëursäure ausreicht.

Dem entsprechend werden 2 g Hydrotheobromursäure in 40 g heissem Wasser gelöst, dann etwas mehr, als  $1\frac{1}{2}$  Mol. reines Barythydrat in concentrirter wässriger Lösung hinzugegeben und die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Dabei scheidet sich Baryumcarbonat ab und es entweicht Methylamin. Das heisse Filtrat wird mit einem ganz geringen Ueberschuss von Schwefelsäure gefällt, und die abermals filtrirte Flüssigkeit im Vacuum bei  $50^{\circ}$  verdampft. Der Rückstand wird einmal aus heisser, sehr verdünnter Schwefelsäure und dann noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute an reinem Material beträgt 40–45 pCt. der angewandten Hydrotheobromursäure oder 54–60 pCt. der Theorie. Die lufttrockne Substanz verlor beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_5H_7N_3O_4$ .

Procente: C 34.68, H 4.05, N 24.27.

Gef. » » 34.77, 34.71, » 4.17, 4.32, » 23.93.

Die Thëursäure krystallisirt aus warmem Wasser in farblosen, schön ausgebildeten, glänzenden Formen, welche eine Combination von rhombischem Prisma und Doma zu sein scheinen. Rasch erhitzt schmilzt sie unter lebhafter Zersetzung gegen  $246^{\circ}$  (corr.  $254^{\circ}$ ). Sie löst sich recht leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem, und dann successive schwerer in Alkohol, Aceton und Aether, in Ligroïn ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Von verdünnten kalten Alkalien wird sie leicht gelöst und durch Säuren unverändert wieder gefällt, durch Kochen mit überschüssigem Alkali oder Barytwasser wird sie zersetzt. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung, besonders wenn man einen Ueberschuss von Silbersalz anwendet, in der Wärme sehr stark.

Für die genauere Untersuchung reichte unser Material nicht aus, wir können in Folge dessen über die Structur nichts sagen.

#### Spaltung des Theobromursäureesters durch starke Salzsäure.

Uebergiesst man 10 g gepulverten Ester mit 150 g wässriger Salzsäure, welche bei  $-10^{\circ}$  gesättigt ist, so tritt beim Umschütteln nach einiger Zeit klare Lösung ein. Lässt man dann 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und kühlt in einer Kältemischung, so scheiden sich glänzende Blättchen in reichlicher Menge ab, welche vorwiegend aus Theobromursäure bestehen. Dieselben werden nach 2 Stunden filtrirt und die Mutterlauge im Vacuum bei etwa  $50^{\circ}$  verdampft. Der Rückstand löst sich in wenig heissem Wasser unter Gasentwicklung und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches, und beim längeren Stehen scheidet sich ein körniges Krystallpulver ab, dessen Menge ungefähr 0.5 g, also nur 5 pCt. des angewandten Theobromursäureesters beträgt. Dasselbe ist der früher erwähnte Carbonyldimethylharnstoff von der Formel  $C_3H_{10}N_4O_3$ . Er wurde durch viermalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt und gab dann, im Exsiccator oder bei  $100^{\circ}$  getrocknet, folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_3H_{10}N_4O_3$ .

|             |                             |   |                         |   |               |
|-------------|-----------------------------|---|-------------------------|---|---------------|
| Procente: C | 34.48,                      | H | 5.75,                   | N | 32.18.        |
| Gef. » »    | 34.44, 34.17, 34.33, 34.60, | » | 6.48, 6.27, 5.72, 5.63, | » | 31.68.        |
|             |                             |   |                         | N | 32.09, 31.85. |

Der Carbonyldimethylharnstoff schmilzt bei  $196-197^{\circ}$  (corr.  $199-200^{\circ}$ ) ohne Zersetzung. Er löst sich bei  $100^{\circ}$  in etwa 20 und bei Zimmertemperatur in ca. 80 Theilen Wasser. Von Alkohol und Chloroform wird er viel schwerer, und noch weniger von Aether und Benzol gelöst. In verdünntem kaltem Alkali löst er sich und wird beim Ansäuern unverändert wieder gefällt, beim Kochen mit starkem Alkali entsteht die später beschriebene Methylcyanursäure. Starke

Salpetersäure zerstört die Substanz in der Wärme vollständig. Von dem nicht methylylirten Carbonyldiharnstoff unterscheidet er sich durch das Verhalten gegen Mercurinitrat. Während jener, wie E. Schmidt beobachtet hat, in warmer wässriger Lösung mit dem Quecksilbersalz einen krystallinischen Niederschlag liefert, wird die methylylirte Verbindung unter diesen Bedingungen nicht gefällt. Ein weiterer Unterschied zeigt sich in dem Verhalten der alkalischen Lösung gegen Kupfersulfat. Der Carbonyldiharnstoff giebt in alkalischer Lösung mit Kupfervitriol eine stark blaue Lösung; hat man wenig Kupfersalz angewandt, so spielt dieselbe schwach in's Röthlich-violette und erinnert dann an die bekannte Reaction des Biurets, ist aber sehr viel blauer als letztere<sup>1)</sup>. Die alkalische Lösung des Carbonyldimethylharnstoffs giebt dagegen mit Kupfervitriol keine Färbung, sondern es wird nur Kupferhydroxyd gefällt.

#### Synthese des Carbonyldimethylharnstoffs.

Aehnlich dem Carbonyldiharnstoff kann die Dimethylverbindung aus Phosgen und Methylharnstoff bereitet werden, nur müssen die von E. Schmidt für den ersten Körper angegebenen Versuchsbedingungen hier etwas abgeändert werden. Erhitzt man nämlich Methylharnstoff mit überschüssigem Phosgen auf 100°, so entsteht in reichlicher Menge Dimethylcyanursäure vom Schmelzpunkt 222°, aber kein Doppelharnstoff. Besser ist das Resultat, wenn man die Componenten in dem durch die Theorie verlangten Verhältniss anwendet.

Dem entsprechend werden etwa 3 g Phosgen und die für 2 Mol. berechnete Menge trockner Methylharnstoff im geschlossenen Rohr gemischt und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, wobei die Mischung porzellanartig erstarrt. Dann erhitzt man 5 Stunden auf 100°. Da starker Druck im Rohr herrscht, so muss dasselbe vor dem Oeffnen gut gekühlt werden. Die farblose, dickbreiige Masse wird in heissem Wasser gelöst und nach dem Einengen 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur der Krystallisation überlassen. Das abgeschiedene Pulver wird filtrirt, dann in Natronlauge gelöst, wobei ein geringer Rückstand bleibt, und die alkalische Flüssigkeit wieder mit Säuren gefällt. Das Rohproduct muss 4—5 Mal aus heissem Wasser, wovon ungefähr die 20-fache Menge zum Lösen nöthig ist, unkrystallisirt werden, bis der Schmelzpunkt bei 196—197° liegt. Die Analyse des synthetischen Productes ergab:

<sup>1)</sup> H. Schiff (diese Berichte 29, 302) giebt an, dass der Carbonyldiharnstoff die Biuretreaction nicht zeigt. Das ist insofern richtig, als die Färbung hier eine andere ist und der violette Ton nur bei wenig Kupfervitriol bemerkbar wird.

Analyse: Ber. für  $C_5H_{10}N_4O_3$ .

Procente: C 34.48, H 5.75, N 32.18.

Gef. » » 34.78, 34.74, » 5.95, 5.88, » 31.94.

Dasselbe besass auch die sonstigen Eigenschaften des zuvor beschriebenen Carbonyldimethylharnstoffs. Die Ausbeute an reinem Product beträgt bei dem synthetischen Verfahren ungefähr 20 pCt. der Theorie. Dasselbe ist deshalb für die Gewinnung der Substanz geeigneter, als die Darstellung aus dem Theobromursäureester.

Nitrosocarbonyldimethylharnstoff,  $C_5H_9N_4O_3 \cdot NO$ .

1 g Carbonyldimethylharnstoff wird in 100 g Wasser heiss gelöst, die Flüssigkeit auf 10–15° abgekühlt, dann 2 g concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und eine wässrige Lösung von 1 g Natriumnitrit eingegossen. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde beginnt bei der eben genannten Temperatur die Abscheidung des Nitrosokörpers. Nach etwa 2 Stunden wird der schwach gelbe, dickflockige Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug 50–60 pCt. der Theorie. Da das Product sich nicht umkrystallisiren lässt, so wurde es sofort zur Analyse verwendet.

Analyse: Ber. für  $C_5H_9N_5O_4$ .

Procente: C 29.55, H 4.43, N 34.48.

Gef. » » 29.50, 29.70, » 4.73, 4.63, » 34.28, 34.13.

Die Analyse I wurde ausgeführt mit dem aus Theobromursäureester gewonnenen, die Analyse II mit dem synthetischen Product. Die Verbindung schmilzt gegen 120° unter lebhafter Zersetzung; sie verändert sich auch schon beim längeren Erwärmen auf 100°. In Wasser und Alkohol ist sie recht wenig, in Aether etwas leichter löslich, beim Erhitzen mit Wasser wird sie rasch zerstört. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt sie recht schön die Liebermann'sche Reaction.

#### Methylcyanursäure.

Wird der Nitrosocarbonyldimethylharnstoff mit der 10-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, so geht er beim Umschütteln ziemlich rasch unter lebhafter Gasentwicklung in Lösung. Verdampft man dann die Flüssigkeit im Vacuum bei 50°, so bleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welcher die Methylcyanursäure neben dem gleich zu beschreibenden Methylbiuret enthält. Derselbe wird in wenig heissem Wasser gelöst und das beim Erkalten ausfallende Krystallpulver durch mehrmalige Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Die Methylcyanursäure wird so in farblosen, dünnen, meist dicht verwachsenen Blättchen gewonnen, welche lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Das Wasser entweicht

theilweise schon beim Trocknen über Schwefelsäure, rasch und vollständig bei 100°.

0.2433 g Substanz verloren bei 3-stündigem Erhitzen auf 100°  
0.0278 g H<sub>2</sub>O.

Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Procente: H<sub>2</sub>O 11.18.

Gef. » » 11.43.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 33.57, H 3.49, N 29.37.

Gef. » » 33.78, 33.64, » 3.87, 3.77, » 28.95.

Die trockne Methylcyanursäure schmilzt bei 285—286° (corr. 296—297°). Sie sublimirt ziemlich leicht, lässt sich auch in kleinerer Menge destilliren, und der Dampf riecht sehr stechend. Sie löst sich in 7—8 Theilen siedenden Wassers und reagirt stark sauer. Aus Alkohol und Aceton lässt sie sich ebenfalls umkrystallisiren.

Die Methylcyanursäure, welche unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden ist, gleicht der Cyanursäure sowie der dimethylirten Säure. Insbesondere giebt auch ihre möglichst neutrale, ammoniakalische Lösung mit einer Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur ein rothviolettes krystallinisches Kupfersalz, welches beim Kochen mit Wasser grünblau wird.

Dass die Verbindung, welche nach ihrer Bildungsweise zweifellos das Methyl am Stickstoff gebunden enthält, in der That ein Derivat der Cyanursäure ist, beweist ihre Verwandlung in das bekannte Trimethylisocyanurat. Um diese zu bewerkstelligen, wurde die Säure in der für 2 Mol. berechneten Menge Doppelnormalkalilauge gelöst und nach Zusatz von 2 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung der Flüssigkeit 1 Stunde auf 100° erwärmt. Aus der gelb gefärbten Lösung fiel beim Erkalten der Trimethylester krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle wurde er in langen Stäbchen vom Schmelzpunkt 175—176° erhalten.<sup>1)</sup>

Für die Darstellung der Methylcyanursäure aus dem Carbonyldimethylharnstoff ist der Weg über die Nitrosoverbindung nicht erforderlich. Viel leichter und mit besserer Ausbeute entsteht die Säure aus dem Doppelharnstoff beim Kochen mit Alkalien. Der Vorgang gleicht völlig der von Schmidt beobachteten Bildung der

<sup>1)</sup> Die Methylierung der Cyanursäure selbst wurde bisher immer mit dem Silbersalz ausgeführt. Der nasse Weg ist aber auch hier bequemer. Behandelt man die Säure in der oben angegebenen Weise mit 3 Mol. Alkali und Jodmethyl, so beträgt die Ausbeute an Trimethylisocyanurat 40—45 pCt. der Theorie.

Cyanursäure aus dem Carbonyldiharnstoff. Zur Ausführung der Reaction wird der Carbonyldimethylharnstoff mit der 10-fachen Menge 20-procentiger Natronlauge etwa 10 Minuten lang gekocht, wobei Methylamin entweicht, und dann die abgekühlte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert. Dadurch wird sofort der grössere Theil der Methylcyanursäure gefällt, der Rest krystallisirt beim Erkalten. Die Ausbeute beträgt etwa 70 pCt. des angewandten Doppelharnstoffs oder 85 pCt. der Theorie. Einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser genügt, um die Säure völlig rein zu erhalten.

### Methylbiuret.

Dasselbe entsteht in kleinerer Menge bei der Zersetzung des Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs mit Wasser und ist in der Mutterlauge, welche nach dem Auskrystallisiren der Methylcyanursäure bleibt, enthalten. Um es daraus zu gewinnen, wird die Flüssigkeit zunächst mit frisch gefälltem Baryumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, um den Rest der Methylcyanursäure in das Baryumsalz zu verwandeln, dann das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit warmem Alkohol ausgelaugt. Aus der genügend concentrirten, alkoholischen Lösung scheidet sich bei guter Abkühlung das Methylbiuret als Krystallpulver ab. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt kaum mehr, als 10 pCt. des angewandten Nitrosocarbonyldimethylharnstoffs. Für die Analyse wurde das Präparat bei 100<sup>o</sup> getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_3H_7N_3O_2$ .

Procente: C 30.77, H 5.98, N 35.89.

Gef. » » 30.90, 31.47, » 5.77, 6.08, » 35.56.

Die Substanz schmilzt bei 163—164<sup>o</sup> (corr. 165—166<sup>o</sup>). Sie ist in warmem Wasser sehr leicht, in kaltem schwerer löslich; denn eine Lösung in 8 Theilen Wasser scheidet bei Zimmertemperatur noch ziemlich viel Krystalle ab. Bei langsamer Krystallisation entstehen farblose, glänzende, gut ausgebildete Formen, welche bis mehrere Millimeter stark sind und öfters wie eine Combination von Prisma und Doma aussehen. Aus heissem Alkohol, wovon sie auch leicht aufgenommen wird, krystallisirt sie in kleinen, meist zu kugligen Aggregaten vereinigten Spiessen oder Plättchen. In heissem Essigester ist sie ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus auch ganz hübsch.

Die wässrig-alkalische Lösung giebt mit Kupferoxydsalzen eine stark blaue Färbung, welche bei Anwendung von wenig Kupfer schwach ins Röthlich-violette hinüberspielt.

Versetzt man die kalte, etwa 5-procentige, wässrige Lösung des Methylbiurets mit verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation eines Nitrosoderivats. Das

selbe bildet ein fast farbloses Pulver, welches aus mikroskopischen, meist zu Büscheln vereinigten Blättchen oder Spiessen besteht. Es schmilzt beim raschen Erwärmen gegen  $135^{\circ}$  unter stürmischer Gasentwicklung, giebt die Liebermann'sche Reaction und unterscheidet sich von dem Nitrosomethylharnstoff sowohl durch den höheren Schmelzpunkt wie durch die geringere Löslichkeit in Alkohol. Ob schon die Verbindung nicht analysirt wurde, glauben wir doch aus ihrer leichten und glatten Bildung den Schluss ziehen zu dürfen, dass das Methylbiuret eine Imidogruppe enthält und mithin die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  hat.

Leider ist es uns bisher nicht gelungen, das Methylbiuret mit dem Biuret selbst in Beziehung zu bringen und dadurch alle Zweifel an der Richtigkeit unserer Auffassung zu beseitigen.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. Hübner für die Hülfe, welche er bei vorstehenden Versuchen geleistet hat, besten Dank.

#### 466. C. Ris und C. Simon: Ueber *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure.

(Eingegangen am 11. November.)

F. Bender berichtet<sup>1)</sup> über einen wenig intensiv gelb gefärbten Körper, den er als Nebenproduct aus der Mutterlauge der gelben Farbstoffe isolirt hat, welche durch Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure entstehen. Die Analyse des Kaliumsalzes, sowie die Verschiedenheit des Reductionsproductes von der Diamidostilbendisulfosäure veranlassten Bender, die Substanz als Kaliumsalz der *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure anzusprechen.

Es ist nun auf einem anderen Wege gelungen, die *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosäure resp. deren Salze als Hauptproduct zu erhalten, und es erwies sich dieselbe als nicht ganz identisch mit dem von Bender erhaltenen und so benannten Körper. *p*-Dinitrodibenzyl-disulfosaures Natrium ist nämlich in reinem Zustande vollständig farblos und löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure farblos auf. Da dasselbe sich durch Natronlauge leicht in zunächst nur wenig intensiv gefärbte Producte verwandelt, so wird vermuthlich in Bender's Substanz ein derartiges primäres Umwandlungsproduct vorliegen. Die Einwirkung von Natronlauge auf *p*-dinitrodibenzyl-disulfosäure Salze ist in der Weise sehr complicirt, dass je nach der Concentration, der Temperatur und der Zeitdauer ganz verschiedene Producte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28. 422.