

## Mittheilungen.

### 267. Emil Fischer: Ueber aromatische Derivate der Harnsäure<sup>1)</sup>.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Alkylierung der Harnsäure in wässriger alkalischer Lösung ist beschränkt auf die aliphatischen Halogenalkyle und die halb-aromatischen Verbindungen vom Typus des Benzylchlorids. In Folge dessen sind Phenylderivate der Harnsäure bisher nicht zugänglich gewesen. Zur Gewinnung solcher Producte habe ich deshalb ein neues Verfahren eingeschlagen, welches der Synthese der Harnsäure aus Pseudoharnsäure nachgebildet ist.

Als Ausgangsmaterial dient dabei das Uramil, welches zunächst mit dem Phenylcyanat zu einer Phenylpseudoharnsäure combinirt wird. Diese Reaction erfordert allerdings besondere Bedingungen. Im trocknen Zustande wirken beide Körper selbst beim Siedepunkt des Cyanats nicht auf einander ein, dagegen gelingt die Vereinigung leicht, wenn die gut gekühlte alkalische Lösung des Uramils mit Phenylcyanat geschüttelt wird. Aehnliche Bedingungen hat bereits C. Paal<sup>2)</sup> bei den Amidosäuren, z. B. Glykocoll, Alanin, Anthranilsäure, *m*-Aminobenzoësäure und den Peptonen angewandt.

Ich habe mich überzeugt, dass das Phenylcyanat sich auch sehr leicht mit den Amidophenolen in alkalischer Lösung vereinigt und schwer lösliche Producte liefert, welche vielleicht in einzelnen Fällen zur Erkennung oder Isolirung dieser Basen dienen können<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Berliner Academie vorgelegt am 1. März 1900; s. Sitzungsberichte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 974.

<sup>3)</sup> Allerdings bleibt die Reaction hier nicht bei der Bildung des Phenylharnstoffs stehen, sondern es wird auch bei einem Theil des Productes die Phenolgruppe in Mitleidenschaft gezogen. So wurde bei dem *p*-Amidophenol, welches für die specielle Untersuchung diente, neben *p*-Oxy-*s*-Diphenylharnstoff



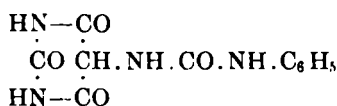
auch die Verbindung



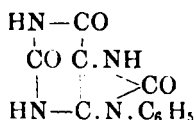
erhalten. Da beide Producte unbekannt sind, so mag der Versuch ausführlicher geschildert werden.

2 g *p*-Amidophenolchlorhydrat wurden in 27.5 ccm Normalkalilauge (2 Moleküle) gelöst, zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit 1.7 g Phenylcyanat (1 Molekül) in kleinen Portionen zugegeben und jedes Mal heftig geschüttelt, bis der Geruch des Cyanats verschwunden war. Die Operation dauerte 3/4 Stunden, wobei die Flüssigkeit stets kalt gehalten wurde. Während derselben

Die neue Phenylpseudoharnsäure hat nach der Synthese die Structur



und ist entsprechend der früher von mir vorgeschlagenen Nomenclatur als 9-Phenylverbindung zu bezeichnen. Durch Kochen mit 20-procentiger Salzsäure wird sie in die 9-Phenylharnsäure:



verwandelt.

schied sich die Verbindung des Amidophenols mit zwei Molekülen Phenylcyanat als bräunliche, schlammige Masse ab. Ihre Menge betrug 1.2 g.

Das braune Filtrat wurde mit Thierkohle gekocht und angesäuert, wobei der *p*-Oxydiphenylharnstoff als fast farblose, krystallinische Masse ausfiel. Seine Menge betrug 1.5 g. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, aus welchem er beim Erkalten in flachen, kugelförmig vereinigten Nadelchen ausfällt, wird er leicht rein erhalten. Für die Analyse war die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2004 g Sbst.: 0.5035 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — 0.1496 g Sbst.: 15.2 ccm N (10°, 773 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.

Gef. » 68.52, » 5.53, » 12.37.

Die Substanz schmilzt unzersetzt bei 216° (221° corr.). Sie ist in heissem Wasser, Aether und Benzol schwer löslich. Viel leichter wird sie von Alkohol und Eisessig aufgenommen. Von Letzterem verlangt sie in der Siedehitze etwa 12 Theile. In Alkalien ist sie leicht löslich. Sie gleicht also durchaus der isomeren Verbindung, welche Leukart (Journ. f. prakt. Chem. 41, 327) aus Phenylcyanat und Orthoamidophenol in ätherischer Lösung gewann.

Die andere Verbindung des Amidophenols mit zwei Molekülen Phenylcyanat, welche in Alkali unlöslich ist und deshalb bei der Einwirkung des Phenylcyanats direct ausfällt, wird ebenfalls am besten aus siedendem Eisessig, von welchem sie etwa 100 Theile erfordert, umkrystallisirt. Für die Analyse wurde sie bei 115° getrocknet.

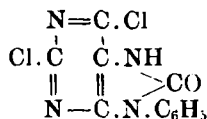
0.2045 g Sbst.: 0.5158 CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O. — 0.1398 g Sbst.: 14.1 ccm N (12°, 769 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.16, H 4.90, N 12.10.

Gef. » 68.79, » 4.99, » 12.12.

Die Substanz beginnt im Capillarrohr bei 220° zu sintern und schmilzt bei 240° (corr.) unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit. Beim längeren Kochen mit wässrigem Alkali geht sie in Lösung und verwandelt sich dabei, wenigstens theilweise, in den Paraoxydiphenylharnstoff.

Die Richtigkeit dieser Formel ergibt sich auch aus den Spaltungen der Säure, denn sie liefert bei der Oxydation mit Chlor Alloxan und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° Glykocoll. Bei der Behandlung mit Jodmethyl in alkalischer Lösung giebt sie als Endproduct die neutrale Trimethylphenylharnsäure. Durch Behandlung mit Phosphoroxchlorid wird sie ferner sehr glatt in ein Phenyloxydichlorpurin übergeführt, welches aller Wahrscheinlichkeit nach die Structur



hat, und man darf nach diesen Beobachtungen erwarten, dass mit der Phenylharnsäure alle diejenigen Verwandlungen vorgenommen werden können, welche für die 9-Methylharnsäure bekannt sind.

#### 9-Phenylpseudoharnsäure.

10 g gepulvertes, reines Uramil werden mit 140 ccm Normalkalilauge (2 Mol.), welche auf 0° abgekühlt ist, geschüttelt, bis nahezu völlige Lösung eingetreten ist. Man fügt dann zu der röthlich-violetten Flüssigkeit, welche dauernd kalt gehalten wird, 8.3 g Phenylecyanat in etwa zwanzig Portionen zu und schüttelt jedesmal kräftig, bis der Geruch des Cyanats verschwindet. Während der Operation, welche etwa eine Stunde dauert, scheidet sich ein dicker Brei von phenylpseudoharnsaurem Kalium ab. Wesentlich für den Verlauf der Reaction ist die niedere Temperatur und das starke Schütteln. Zum Schluss wird die Krystallmasse an der Pumpe filtrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge enthält noch eine beträchtliche Menge der Phenylpseudoharnsäure, welche beim Ansäuern als dicker, weisser Niederschlag ausfällt, aber nicht ganz so rein ist, wie das aus dem Kaliumsalz darstellbare Präparat.

Das feste Kaliumsalz wird in warmem Wasser gelöst, wobei kein Rückstand bleibt, wenn die Reaction normal verlaufen war, dann mit Thierkohle gekocht und aus dem warmen Filtrat die Phenylpseudoharnsäure durch Schwefel- oder Salz-Säure abgeschieden. Sie fällt dabei als krystallinische Masse aus, welche leicht zu filtriren ist, während in der Kälte ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag entsteht. Die Gesamtausbeute beträgt ungefähr 15 g oder etwa 80 pCt. der Theorie.

Für die Analyse wurde die aus dem Kaliumsalz dargestellte Phenylpseudoharnsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zur Lösung sind etwa 350 Theile Wasser und längeres Kochen erforderlich, weil die Masse von Wasser schwer benetzt wird. Beim zwölfstündigen Stehen der erkalteten Flüssigkeit schied sich die Säure

nur zum kleineren Theil in eigenthümlichen, rosetten- oder schneeball-ähnlichen Krystallaggregaten ab, welche aus mikroskopisch kleinen Spiessen gebildet sind, während beim Eintragen von Krystallen oder beim Eindampfen der wässrigen Lösung hauptsächlich vereinzelte feine Nadelchen entstehen.

Nach dem Trocknen bei  $120^{\circ}$  scheint die Substanz noch ein halbes Molekül Krystallwasser zu enthalten, welches sich leider nicht bestimmen liess, weil bei höherer Temperatur starke Färbung eintrat.

0.2002 g Sbst.: 0.3583 g  $\text{CO}_2$ , 0.0769 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1493 g Sbst.: 25.2 ccm N ( $10^{\circ}$ , 767 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 48.71, H 4.06, N 20.67.  
Gef. » 48.81, » 4.27, » 20.53.

Die Phenylpseudoharnsäure verkohlt bei höherer Temperatur; sie ist in Alkohol und Aether so gut wie unlöslich und auch, wie oben erwähnt, in heissem Wasser recht schwer löslich. Sie reducirt die ammoniakalische Silberlösung und giebt nach der Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Murexidreaction. In überschüssigen Alkalien löst sie sich schon in der Kälte leicht; Kohlensäure fällt aus dieser Lösung, wenn sie nicht zu verdünnt ist, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen sauren Salze. Die Kaliumverbindung krystallisirt aus warmem Wasser beim Abkühlen in kleinen Nadeln oder Prismen, welche meist zu drusenförmigen Aggregaten verwachsen sind. Dieses Salz scheidet sich auch bei der Darstellung aus Uramil ab. Das entsprechende Natriumsalz ist etwas leichter löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in kleinen, prismenähnlichen Täfelchen. Das Ammoniaksalz ist in kaltem Wasser recht schwer löslich und bildet äusserst feine, biegsame Nadelchen.

### 9-Phenylharnsäure.

Werden 10 g gepulverte Pseudosäure mit 2 L 20-procentiger Salzsäure gekocht, so erfolgt nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde klare Lösung; man kocht dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde länger und verdampft nun die Flüssigkeit in einer Schale über freiem Feuer, und zwar zweckmässig zur Beschleunigung der Operation unter Mithülfe eines starken Luftzuges auf ungefähr ein Drittel ihres Volumens, wobei eine reichliche Krystallisation der Phenylharnsäure erfolgt. Dieselbe wird nach dem Erkalten filtrirt. Die Mutterlauge giebt bei weiterem Verdampfen eine zweite, aber viel kleinere Krystallisation. Die Reaction verläuft recht glatt, denn die Ausbeute betrug ungefähr 80 pCt. der Theorie. Nebenher wird etwas Ammoniak und Anilin gebildet, und die letzte Mutterlauge hinterliess beim völligen Eindampfen eine braune, schmierige Masse.

Zur Reinigung wird die Phenylharnsäure in heissem verdünntem Alkali gelöst, mit Thierkohle gekocht, wobei aber keine völlige Entfärbung der gelben Flüssigkeit eintritt, und aus dem Filtrat durch Säuren gefällt.

Das so erhaltene Präparat ist farblos und für die Bereitung der Derivate rein genug. Für die Analyse wurde ein Theil nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die lufttrockne Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser; dasselbe entweicht theilweise, allerdings nur langsam im Vacuum über Schwefelsäure, rasch und vollständig geht es bei 130° weg.

0.8588 g Sbst. verloren bei 130° 0.1104 g.

$C_{11}H_8N_4O_3 + 2H_2O$ . Ber.  $H_2O$  12.86. Gef.  $H_2O$  12.85.

Die trockne Substanz gab folgende Zahlen:

0.2034 g Sbst.: 0.4024 g  $CO_2$ , 0.0653 g  $H_2O$ . — 0.1285 g Sbst.: 24.9 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{11}H_8N_4O_3$ . Ber. C 54.10, H 3.28, N 22.95.

Gef. » 53.95, » 3.56, » 23.12.

Im Capillarrohr erhitzt, fängt die Phenylharnsäure gegen 320° an, sich zu bräunen und verkohlt bei höherer Temperatur. Sie löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Wasser, mithin erheblich leichter als die entsprechende Methylharnsäure, während man nach der Zusammensetzung das Gegentheil erwarten sollte. Diese Beobachtung beweist von Neuem, wie wenig die physikalischen Eigenschaften der Purinkörper den Erfahrungen entsprechen, welche man in anderen Capiteln der organischen Chemie gesammelt hat. Aus der heissen Lösung scheidet sie sich zum grösseren Theil bei gewöhnlicher Temperatur in silberglänzenden Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop meist wie sehr dünne, rechteckige Platten aussehen.

In heissem Alkohol löst sie sich sehr schwer, aber doch leichter als Harnsäure, und scheidet sich aus der eingeengten Flüssigkeit in äusserst feinen Kryställchen ab. Erheblich leichter ist sie in heissem Eisessig löslich; beim Erkalten fällt sie daraus zuerst als Gallerte, aber bei längerem Stehen bilden sich körnige Krystallaggregate, welche meist aus feinen Blättchen bestehen. In Aether ist sie so gut wie unlöslich.

In warmer, starker Salzsäure löst sie sich mehr als in Wasser, und besonders leicht wird sie von concentrirter Schwefelsäure bei 100° aufgenommen, aber durch Zusatz von Wasser wieder gefällt.

Sie löst sich leicht in überschüssigen Alkalien, wenn sie verdünnt sind. Aus der Lösung in warmer concentrirter Kalilauge scheidet sich nach dem Abkühlen langsam ein Salz in kleinen, kurzen Prismen oder Tafeln ab. Viel schwerer in Wasser löslich ist das saure Kaliumsalz. Zur Darstellung desselben wurde 1 g Säure in 15 ccm Wasser und 7 ccm Normalkalilauge gelöst, dann Kohlensäure ein-

geleitet und der hierdurch entstandene Niederschlag durch Kochen wieder gelöst. Beim Erkalten schied sich das Salz in farblosen Nadeln ab, welche meist zu kugelförmigen Aggregaten verwachsen waren. Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure mehrere Tage gestanden hatte, verlor es bei 135° nur ein halbes Procent an Gewicht und gab dann die der Formel  $C_{11}H_7N_4O_3K$  entsprechende Menge Kalium.

0.2749 g Sbst.: 0.0832 g  $K_2SO_4$ .

$C_{11}H_7N_4O_3K$ . Ber. K 13.83. Gef. K 13.54.

In heissem verdünntem Ammoniak löst sich die Phenylharnsäure auch verhältnissmässig leicht, und wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, so krystallisirt beim Erkalten ein Ammoniumsalz in farblosen, mikroskopisch kleinen, meist kugelförmig verwachsenen Nadelchen.

Die Phenylharnsäure reducirt die ammoniakalische Silberlösung und wird in alkalischer Lösung von Permanganat schon bei 0° sofort angegriffen. Auch von Salpetersäure wird sie, je nach der Concentration, schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen zerstört. Dabei entsteht etwas Alloxan, denn die Lösung giebt, allerdings nicht besonders stark, die Murexidprobe. Glatter verläuft die Bildung des Alloxans bei der Oxydation mit Chlor, wie folgender Versuch zeigt.

1 g gepulverte Phenylharnsäure wurde mit 10 ccm 20-procentiger Salzsäure übergossen und in gelinder Wärme 0.8 g Kaliumchlorat in mehreren Portionen eingetragen. Unter Temperaturerhöhung verschwand die Phenylharnsäure; da aber gleichzeitig ein unlösliches Product entstand, so erfolgte keine klare Lösung. Das abgeschiedene krystallinische Product war zum Theil in Aether löslich; es enthielt Chlor, löste sich nicht in Alkali, wohl aber in warmer, starker Salzsäure. Es scheint ein gechlorter Phenylharnstoff zu sein, wurde aber nicht analysirt. Die salzsaure Lösung enthielt das gleichzeitig gebildete Alloxan; denn sie gab beim Verdampfen die Murexidprobe und bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff Alloxantin, welches durch Krystallisation aus Wasser in den charakteristischen Formen isolirt wurde.

Obschon die Structurformel der Phenylharnsäure schon aus der Synthese hervorgeht, so schien es mir doch nicht überflüssig, die angenommene Stellung des Phenyls durch die totale Spaltung mit Salzsäure zu prüfen. Zu dem Zweck wurde die Verbindung mit der achtfachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 fünf Stunden auf 170° erhitzt. Die schwach gebräunte Lösung, aus welcher sich eine reichliche Menge von Salmiak abgeschieden hatte, enthielt Anilin und Glykocoll. Letzteres wurde in bekannter Weise als Glykocollkupfer isolirt und nach dem Trocknen bei 110° analysirt. (Gefunden Cu 30.1 pCt., berechnet 30 pCt.) Ich muss jedoch bemerken, dass die

Menge des Glykocollkupfers viel geringer war, als man nach der Theorie hätte erwarten sollen. Immerhin kann seine Bildung als ein weiterer Beweis für die oben angenommene Formel der Phenylharnsäure angesehen werden.

9-Phenyloxydichlorpurin,  $C_6H_5 \cdot C_5HN_4OCl_2$ .

3 g fein gepulverte und bei  $140^\circ$  getrocknete Phenylharnsäure wurden mit 30 g Phosphoroxchlorid im geschlossenen Rohr unter dauernder Bewegung im Oelbad auf  $140^\circ$  erhitzt. Nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden war klare Lösung eingetreten, nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden begann die Krystallisation des neuen Productes, und nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Abkühlen des Rohrinhaltes auf  $0^\circ$  schied sich eine so grosse Menge von feinen Nadeln ab, dass die Flüssigkeit breiartig davon erfüllt war. Die Menge der Krystalle betrug nach dem Filtriren und Waschen mit Aether 1.7 g. Sie wurden einmal aus 45 g siedendem Eisessig umkrystallisirt, wobei nur geringer Verlust eintrat, und waren nach dem Trocknen bei  $130^\circ$  analysenrein.

0.2087 g Sbst.: 0.3545 g  $CO_2$ , 0.0430 g  $H_2O$ . — 0.1427 g Sbst.: 24.5 ccm N ( $16^\circ$ , 759 mm). — 0.1530 g Sbst.: 0.1585 g AgCl.

$C_{11}H_7N_4OCl_2$ . Ber. C 47.00, H 2.13, N 19.93, Cl 25.27.

Gef. » 46.77, » 2.31, » 19.99, » 25.52.

Eine nicht unbeträchtliche Menge derselben Verbindung bleibt in dem Phosphoroxchlorid gelöst. Die Mutterlauge wird deshalb im Vacuum verdampft, der amorphe Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene feste Product filtrirt. Seine Menge betrug 1.2 g. Dasselbe ist ein Gemisch von Phenyloxydichlorpurin und einem in Alkali unlöslichen Product, wahrscheinlich Phenyltrichlorpurin. Es wurde deshalb mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es unter Entwicklung von Salzsäure mit dunkler Farbe in Lösung ging. Dieselbe wurde noch 15 Minuten erwärmt, dann mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und von Neuem eine Viertelstunde erhitzt, schliesslich mit viel Wasser gefällt und die ausgeschiedene Masse einmal aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Das Product zeigte dann den Schmelzpunkt des Phenyloxydichlorpurins. Die Gesamtausbeute an reinem Product betrug 2.4 g oder 70 pCt. der Theorie.

Das Phenyloxydichlorpurin krystallisirt aus Eisessig in biegsamen Nadelchen. Es schmilzt bei  $318^\circ$  [ $323^\circ$  corr.] und lässt sich in kleiner Menge destilliren, wobei allerdings etwas Zersetzung unvermeidlich ist.

In heissem Wasser ist es sehr schwer löslich, auch von heissem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in äusserst feinen Nadelchen. In Aether ist es nur spurenweise löslich. Warme concentrirte Salzsäure löst nur wenig concen-

trirte Schwefelsäure dagegen, wie schon erwähnt, bei 100° leicht und ohne Veränderung. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 löst beim Erwärmen auf 100° auch erhebliche Mengen, aber es tritt dabei, zumal wenn die Erwärmung länger dauert, eine Veränderung ein. Denn das mit Wasser ausgefällte und aus Eisessig umkrystallisirte Product zeigte einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt. Wahrscheinlich findet hierbei eine Nitrierung des Phenyls statt.

Die Alkalisalze des Phenylxydichlorpurins sind in Wasser, besonders in der Wärme, leicht, in überschüssigem Alkali aber recht schwer löslich und krystallisiren beide in feinen Nadeln. In heissem, verdünntem Ammoniak ist die Substanz ebenfalls leicht löslich. Bei genügender Concentration scheidet sich in der Kälte das Ammoniumsalz in kleinen, aber hübsch ausgebildeten, zugespitzten Prismen oder Tafeln ab.

Während die Methyloxydichlorpurine von concentrirtem Jodwasserstoff und Jodphosphonium leicht in halogenfreie Producte verwandelt werden, zeigt die Phenylverbindung ein anderes Verhalten. Sie löst sich in kalter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.96 in erheblicher Menge. Erwärmt man aber, mit oder ohne Zusatz von Jodphosphonium, so fällt ein sehr schwer lösliches Product heraus, welches sich in Alkalien leicht löst und stark jodhaltig ist.

#### 1, 3, 7-Trimethyl-9-Phenylharnsäure.

Die Methylierung der 9-Phenylharnsäure in alkalischer Lösung durch Schütteln mit Jodmethyl verläuft in ganz ähnlicher Weise, wie bei der Harnsäure selbst. Als Zwischenproducte entstehen saure Methylderivate, und das Endproduct ist die neutrale Trimethylverbindung. Diese wurde bisher allein genau untersucht.

Um sie zu erhalten, wird 1 g Phenylharnsäure in 14.4 ccm Normalkalilauge (3½ Mol.) gelöst und mit 2.3 g Jodmethyl (4 Mol.) in geschlossenem Rohr unter dauernder Bewegung auf 85° erhitzt. Nach ungefähr ¾ Stunden, wenn der grösste Theil des Jodmethyls verschwunden ist, beginnt die Krystallisation der Trimethylphenylharnsäure; aber zur Vervollständigung der Reaction ist es vortheilhaft, noch weitere zwei Stunden zu erhitzen. Schliesslich wird auf 0° abgekühlt, filtrirt, mit sehr verdünntem, kaltem Alkali ausgelaugt, um alle sauren Producte zu entfernen, und abermals filtrirt. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 50 pCt. der Theorie. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol.

Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht und gab folgende Zahlen:

0.2012 g Sbst.: 0.4319 g CO<sub>2</sub>, 0.0902 g H<sub>2</sub>O. — 0.1937 g Sbst.: 32.2 ccm N (18°. 767 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.73, H 4.90, N 19.58.

Gef. » 58.55, » 4.98, » 19.39.



Die Trimethylphenylharnsäure schmilzt bei 258—259° [265—266° corr.] zu einer farblosen Flüssigkeit und destillirt bei höherer Temperatur grösstentheils unzersetzt. Sie krystallisirt in kleinen, farblosen, rhombenähnlichen Tafeln. Sie löst sich in ungefähr 30 Theilen kochendem Alkohol und noch leichter in Chloroform und Eisessig. In Wasser und in Aether ist sie dagegen schwerer löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie, namentlich beim Erwärmen, sehr leicht aufgenommen, auch starke, heisse Salzsäure löst erhebliche Mengen. Wie schon erwähnt, ist die Verbindung gegen kaltes Alkali indifferent; beim Kochen damit wird sie aber ziemlich rasch gelöst und gleichzeitig zersetzt, denn beim Ansäuern findet lebhaftere Entwicklung von Kohlensäure statt. Offenbar erfährt unter diesen Bedingungen die Trimethylphenylharnsäure eine ähnliche Aufspaltung wie die Tetramethylharnsäure.

#### 268. J. W. Brühl: Notiz über Wasserstoffhyperoxyd.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die neuliche, interessante Abhandlung von A. Bach<sup>1)</sup>: »Ueber höhere Wasserstoffsuperoxyde«, giebt mir Veranlassung zu folgenden Bemerkungen.

Die von Bach citirte, von ihm freilich nicht vertretene, Behauptung Nef's<sup>2)</sup>, dass der aus ätherischer Wasserstoffhyperoxydlösung von mir<sup>3)</sup> isolirte, ausserordentlich explosive Körper, welchen ich mit aller Reserve als ein höheres Oxyd des Wasserstoffs ansprach, Acetylsuperoxyd gewesen sei, entbehrt jeglicher thatsächlichen Begründung. Das Acetylsuperoxyd soll unter 21 mm bei 63° sieden und sich sofort zu Krystallen vom Schmp. 30° condensiren, dabei einen sehr stechenden, von Ozon nicht zu unterscheidenden Geruch besitzen. Dagegen ist der von mir beschriebene Körper flüssig, unter ungefähr gleichem Druck selbst bei 100° nicht destillirbar und absolut geruchlos. Die einzige Aehnlichkeit der beiden Substanzen besteht in ihrer Explosivität, was aber zur Behauptung ihrer Identität wohl schwerlich berechtigen dürfte.

Der zweite Punkt, welcher mich zu einer Bemerkung veranlasst, betrifft die Versuche Bach's, ein Wasserstoffoxydul  $H_2O$ , das Analogon des Natrium-, Kalium- und Silber-Oxyduls, darzustellen. Hr. Bach sagt: »Ist die Brühl'sche Hypothese der Tetravalenz

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1506 (1900).

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 298, 290 und 327 (1897).

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 2857 (1895).