

vorkommen. Bei der Schwierigkeit der Trennung der einzelnen Bestandtheile und der minimalen Menge, in der einige vorhanden sind, ist es uns noch nicht gelungen, über die Natur einzelner aus dem Oele von uns isolirter Stoffe volle Klarheit zu gewinnen. So wurde noch eine um 100° bei 12 mm siedende Fraction erhalten, die einen fenchonähnlichen Geruch besitzt, indessen nicht mit Hydroxylamin reagirt. Auch die Gegenwart von niederen und höheren Homologen des Nonylaldehyds ist in den Aldehydfractionen wahrscheinlich.

Aus dem Vorkommen von Phenyläthylalkohol im Rosenöl lässt sich der Schluss ziehen, dass vielleicht auch die Oxydationsproducte desselben, nämlich Phenylacetaldehyd und Phenyllessigsäure, zu den Bestandtheilen des Oeles gehören.

Auch die auffallende Erscheinung, dass der Phenyläthylalkohol im gewöhnlichen Rosenöl in ganz verschwindender Menge enthalten ist, während er bei den Extractionsölen den Hauptbestandtheil ausmacht, bedarf noch der Aufklärung. Ob es sich bei der Extraction um eine vollständigere Gewinnung der in der Blüthe bereits fertigen Oelbestandtheile handelt, oder ob eine nachträgliche Bildung des Phenyläthylalkohols stattfindet, wird sich vielleicht durch eine Reihe von Versuchen entscheiden lassen.

Wir sind damit beschäftigt, auch nach dieser Richtung hin über das Rosenöl weiter zu arbeiten.

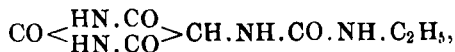
Leipzig, den 20. Juli 1900. Laborat. von Schimmel & Co.

### 368. E. Frankland Armstrong: Ueber 9-Aethylharnsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 1. August.)

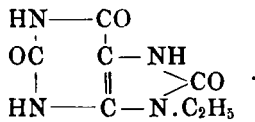
Von Aethylderivaten der Harnsäure ist bisher nur eins, die 1.3-Diäthylverbindung, welche aus Diäthyluramil nach dem Verfahren von Fischer und Ach entsteht, durch Sembritzki<sup>1)</sup> genauer beschrieben worden. Um die Reihe zu vervollständigen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer die 9-Aethylharnsäure nach demselben Verfahren, welches er kürzlich zur Synthese der Phenylharnsäure<sup>2)</sup> angegeben hat, aus Uramil und Aethylisocyanat bereitet. Als Zwischenproduct entsteht dabei die 9-Aethylpseudoharnsäure:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1823.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 1701.

welche beim Kochen mit Salzsäure die entsprechende Harnsäure liefert.



Wie zu erwarten war, zeigt die Verbindung in ihren Verwandlungen mit der entsprechenden Methylharnsäure die grösste Aehnlichkeit.

#### 9-Aethylpseudoharnsäure.

Die Vereinigung des Isocyanats mit dem Uramil findet ebenfalls in alkalischer Lösung statt und verläuft sehr glatt, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird.

10 g feingepulvertes reines Uramil werden mit 150 ccm Normalkalilauge (etwas mehr als 2 Mol.), welche auf 0° abgekühlt ist, geschüttelt, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten ist. Dann kühlt man in einer Kältemischung unter —8° ab und fügt im Laufe von einer Stunde unter fortwährendem Schütteln und guter Kühlung 8 g frisch destillirtes Aethylisocyanat (1½ Mol.) in etwa zwanzig Portionen hinzu. Das Isocyanat verschwindet rasch und vollständig, und die Lösung färbt sich tief purpurn. Sie wird nach 10—15 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei ein fast farbloser, dicker Niederschlag ausfällt. Derselbe wird auf der Pumpe filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und mit einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniak (18-proc.) auf dem Wasserbade ausgelaugt. Dabei bleibt ein geringer Rückstand, und das Filtrat giebt beim Ansäuern die Pseudoharnsäure als farblosen Niederschlag, welcher nach einigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Die Verarbeitung der Mutterlaugen lohnt sich nicht, wegen der Unlöslichkeit des Productes. Bei Anwendung von reinen Ausgangsmaterialien ist die Ausbeute fast theoretisch.

Die Säure kann durch Lösen in warmem, verdünntem Ammoniak, Behandlung mit Thierkohle und Ausfällen mit Schwefelsäure völlig farblos erhalten werden. Sie hält sich in diesem Zustand auch beim Trocknen im Vacuum. Beim gelinden Erwärmen oder beim längeren Stehen an der Luft färbt sie sich röthlich. Für die Analyse wurde deshalb das saure Kaliumsalz benutzt.

Die Säure löst sich in etwa 750 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt daraus in der Kälte sehr langsam in sehr feinen, biegsamen Nadelchen. In Alkohol und Aether ist sie fast unlöslich. Die neutralen Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht, in starkem Alkali aber verhältnissmässig schwer löslich. Das Natriumsalz krystallisirt unter diesen Umständen in feinen biegsamen Nadelchen, das Kalium-



Eisessig wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Schwer löslich ist sie in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Die Alkalisalze sind wiederum in Wasser leicht, in starker Lauge ziemlich schwer löslich. Das Kaliumsalz fällt aus der concentrirten Lauge in mikroskopisch feinen Nadeln aus, und die Natriumverbindung in kleinen, aber sehr scharf ausgebildeten Prismen oder Platten. In überschüssigem, warmem Ammoniak löst sich die Säure nur mässig, beim Erkalten fällt das Salz in sehr feinen Nadeln aus.

Das in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche saure Kaliumsalz wird genau so wie die entsprechende Verbindung der Pseudoharnsäure gewonnen und bildet weisse Nadeln, welche an der Luft getrocknet die Zusammensetzung  $C_7H_7N_4O_3K$  haben.

0.1927 g Sbst.: 0.0698 g  $K_2SO_4$ .

$C_7H_7N_4O_3K$ . Ber. K 16.66. Gef. K 16.25.

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisation der heissen, wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates auf ein Drittel seines Volumens gewonnen. Beim Abkühlen der Lösung krystallisirt es in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das ebenso dargestellte Baryumsalz bildet ganz ähnliche Nadelchen.

#### Diäthylharnsäure.

Die 9-Aethylverbindung lässt sich nach dem von Emil Fischer zuerst angewendeten nassen Verfahren weiter äthyliren. Aber selbst bei Anwendung von  $3\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Alkali und Jodäthyl ist das Product hauptsächlich Diäthylharnsäure. Die Verbindung ist zweifellos verschieden von der Säure, welche Sembritzki beschrieben hat, aber über die Stellung des zweiten Aethyls kann ich nichts Sicheres angeben.

3 g 9-Aethylharnsäure wurden in 45 ccm Normalkalilauge ( $3\frac{1}{2}$  Mol.) gelöst und nach Zusatz von 10 g Jodäthyl (4 Mol.) im geschlossenen Rohr unter fortwährendem Schütteln erst 6 Stunden auf  $80-90^\circ$  und zum Schluss noch zwei Stunden auf  $90-100^\circ$  erhitzt. Eine kleine Menge von Jodäthyl blieb unverändert. Beim Erkalten schieden sich Krystalle ab und ihre Menge vermehrte sich beim Uebersättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure erheblich. Der ganze Niederschlag war in Ammoniak löslich. Da auch die Mutterlauge beim Eindampfen nur Krystalle gab, welche in Ammoniak sich leicht lösten, so war offenbar Tetraäthylharnsäure nicht in nachweisbarer Menge entstanden. Das Product wurde zuerst durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säuren, sodann durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt und für die Analyse bei  $100^\circ$  getrocknet.

0.1421 g Sbst.: 0.2524 g CO<sub>2</sub>, 0.0680 g H<sub>2</sub>O. — 0.1663 g Sbst.: 36.5 ccm N (20°, 761 mm).

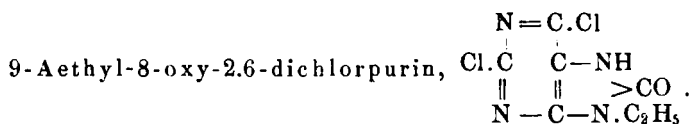
C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 48.2, H 5.3, N 25.0.

Gef. » 48.38, » 5.31, » 25.12.

Die Säure schmilzt im Capillarrohr gegen 314° unter Zersetzung und Bräunung. Sie löst sich in ungefähr 120 Theilen siedendem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen sehr rasch in langen, weissen, federartigen Nadeln aus.

Von siedendem Alkohol verlangt sie etwa 50 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus ebenfalls in feinen Nadeln.

Die neutralen Alkalisalze sind wiederum in Wasser leicht, in concentrirter Lauge schwer löslich. Das Ammoniumsalz ist im Gegensatz zu der Verbindung der Monoäthylharnsäure leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Flüssigkeit in feinen Nadeln.



Zur Verwandlung in das Chlorid, welches bei der 9-Phenylharnsäure leicht mit Phosphoroxchlorid erhalten wird, ist hier die gleichzeitige Anwendung von Pentachlorid nöthig.

4 g scharf getrocknete und fein gepulverte 9-Aethylharnsäure wurden mit 20 g Phosphoroxchlorid und 10 g Phosphorpentachlorid in geschlossenem Rohr 8 Stunden in Oelbad bei 130—140° geschüttelt, dann die Flüssigkeit ohne Filtration der abgeschiedenen Krystalle im Vacuum möglichst vollständig eingedampft und der Rückstand zur Zerstörung der Phosphorchloride mit kaltem Wasser behandelt. Die ungelöste krystallinische Masse, welche schwach gelb gefärbt ist, wird mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis der grösste Theil gelöst ist, um etwaiges Trichlorpurin und den anhaftenden gelben Farbstoff zu zerstören. Dann fällt man mit Wasser und filtrirt.

Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product beträgt fast 90 pCt. der Theorie. Für die Analyse wurde die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0.2040 g Sbst.: 0.2676 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O. — 0.1545 g Sbst.: 33.1 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.1725 g Sbst.: 0.2108 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 36.08, H 2.58, N 24.05, Cl 30.41.

Gef. » 35.80, » 2.55, » 24.20, » 30.22.

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr zwischen 256—259° (corr. 263—266°) ohne Zersetzung. Zur Lösung verlangt sie etwa 900 Theile kochendes Wasser und fällt beim Erkalten nur zum

kleinen Theil als feines Pulver aus. In heissem Alkohol ist sie viel leichter löslich und krystallisirt daraus in kleinen, aber schön ausgebildeten, farblosen Prismen.

In verdünnten Alkalien ist sie leicht, in concentrirten dagegen recht schwer löslich. Das Natriumsalz bildet feine Nadeln, die Kaliumverbindung dünne Prismen und das Ammoniumsalz Platten oder Nadeln. Das saure Kaliumsalz krystallisirt in hübsch ausgebildeten Prismen.

Obschon der directe Beweis dafür noch fehlt, darf man doch nach der Analogie mit der Methylverbindung die Annahme machen, dass die beiden Chloratome sich in Stellung 2 und 6 befinden.

### 9-Aethyl-8-oxyjodpurin.

Beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit rauchender Jodwasserstoffsäure werden zwar beide Chloratome entfernt, aber nur eines durch Wasserstoff und das andere durch Jod ersetzt. Es liegen also hier ähnliche Verhältnisse vor, wie bei dem 2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin<sup>1)</sup>, so wie bei dem 9-Phenyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin<sup>2)</sup>.

1.5 g fein gepulvertes Aethyloxydichlorpurin wurden mit 20 g Jodwasserstoff (spec. Gew. 1.95) auf dem Wasserbade bis etwa 60° erwärmt und dann allmählich 3—4 g zerkleinertes Jodphosphonium zugegeben. Es tritt dabei nur partielle Lösung ein, weil der entstehende Jodkörper recht schwer löslich ist. Als auch bei stärkerem Erhitzen die Flüssigkeit fast farblos blieb, wurde die Masse in einer Schale auf dem Wasserbade stark eingedampft, dann der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak versetzt und wiederum verdampft, um das Ammoniak zu entfernen. Dabei schied sich die Verbindung in schwach rosa gefärbten Nadeln ab. Diese wurden filtrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 66 pCt des Ausgangsmaterials.

Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1753 g Sbst.: 30.35 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1518 g Sbst  
0.1224 g AgJ.

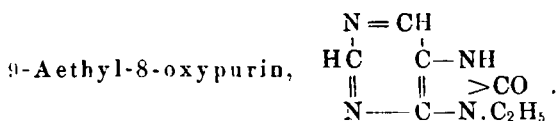
$C_7H_7N_4OJ$ . Ber. N 19.31, J 43.79.

Gef. » 19.71, » 43.77.

Die Verbindung ist nur mässig löslich in heissem Alkohol und fällt beim Erkalten fast vollständig aus. Sie schmilzt scharf bei 240—241° (corr. 247—248°), beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Jod.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 31, 2620.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte 33, 1708.



Die Verbindung entsteht aus der vorhergehenden durch Reduction mit Zinkstaub.

2 g derselben werden in 100 ccm verdünntem Alkohol von 60 pCt. gelöst und nach Zusatz von 10 g Zinkstaub 2–3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Filtrat wird dann verdampft, mit Ammoniak versetzt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, mit Thierkohle geklärt und zur Trockne verdampft. Dabei krystallisirt das Oxypurin in farblosen Nadeln. Es wird aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt und bildet dann farblose, scharf ausgebildete Prismen, welche nach dem Trocknen im Vacuum folgende Zahlen gaben:

0.1842 g Sbst.: 0.3452 g CO<sub>2</sub>, 0.0829 g H<sub>2</sub>O. — 0.1673 g Sbst.: 50.3 ccm N (20°, 759 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O. Ber. C 51.2, H 4.9, N 34.1.

Gef. » 51.11, » 5.0, » 34.33.

Die Ausbeute beträgt etwa 22 pCt. des Jodkörpers. Die Verbindung schmilzt bei 243–244° (corr. 250–251°), sie löst sich in ungefähr 10 Theilen kochenden Wassers und viel schwerer in Alkohol.

In concentrirten Säuren ist die Base sehr leicht löslich, beim Einengen oder Verdünnen mit Alkohol krystallisiren die Salze aus.

Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich und fällt in Nadeln aus. Viel schwerer löslich sind die scharf ausgebildeten, farblosen, kleinen Prismen des jodwasserstoffsäuren Salzes.

Sehr charakteristisch ist das Chloroplatinat; es löst sich in heisser, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht und krystallisirt daraus in prachtvollen, rothgelben Prismen mit schiefer Endfläche. In Alkohol ist es schwer löslich. Ebenso ist das Aurochlorat in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in prächtigen, gelben, dünnen Platten und Nadeln.

In verdünntem Alkali löst sich das Aethylloxypurin sehr leicht, schwerer löslich ist es in starkem Alkali. Die Salze sind in verdünntem Alkohol viel schwerer löslich und krystallisiren aus der heissen Lösung beim Erkalten, das Ammoniumsalz als kleine Nadeln und das Kaliumsalz als kleine, farblose Prismen mit abgerundeten Enden.