

Nach dieser bereits vor geraumer Zeit von mir entwickelten katalytischen Respirationstheorie<sup>1)</sup> werden also die Thermogene durch das lebende Protoplasma, dem organisierten Aufbau aus aktiven Proteinmolekülen, aktiviert, worauf sie Sauerstoff aufnehmen.

Diese Art der Oxydation habe ich als induzierte Oxydation bezeichnet; sie ist sehr zu unterscheiden von der indirekten Oxydation, bei welcher ein Autoxydator zum Sauerstoffüberträger wird. Daß bei der induzierten Oxydation es sich in erster Linie um Labilisierung von Wasserstoffatomen handelt, hatte ich schon mit Hinweis auf bekannte Vorgänge wiederholt betont<sup>2)</sup>.

Es heißt in meiner Schrift, S. 164, wörtlich: »In allen diesen Fällen ist es in erster Linie eine gewisse Labilität von Wasserstoffatomen, welche zur Sauerstoffaufnahme führt. Diese Labilität wird entweder durch Nachbargruppen schon in genügendem Grade hervorgerufen oder durch äußere Einflüsse erst bis zu jenem Grade gesteigert, bei dem die Atome in Reaktion mit molekularem Sauerstoff treten können.«

### 352. C. von Girsewald und H. Siegens: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds. II. Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid.

[Mittel. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juli 1914).

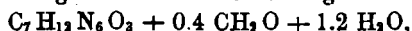
Wie in einer früheren Abhandlung<sup>3)</sup> gezeigt wurde, vermag Wasserstoffperoxyd mit Hexamethylentetramin eine Doppelverbindung, ein Salz, zu bilden. Läßt man hingegen Wasserstoffperoxyd auf Hexamethylentetramin in Gegenwart einer Säure einwirken, so entsteht

<sup>1)</sup> Die chemische Energie der lebenden Zellen, 1. Aufl., S. 165 [1899], und 2. Aufl., S. 129 [1906].

<sup>2)</sup> Ibid. 1. Aufl., S. 164, und 2. Aufl., S. 128. Die Labilisierung von Wasserstoffatomen tritt sehr augenfällig auf beim Phenylhydroxylamin (Bamberger), beim Dibrom-*p*-oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon (Biltz) und dem Oxanthranol (Manchot), denn das unter dem Einfluß von Alkali auftretende Hydroperoxyd entspricht bei quantitativer Bestimmung der berechneten Menge. Über ein Beispiel von Freiwerden labilisierten Wasserstoffatome bei Behandlung von Formaldehyd mit Kalilösung und Kupferoxydul (resp. Kupfer) habe ich früher schon berichtet (B. 20, 144 [1887]).

<sup>3)</sup> v. Girsewald, B. 45, 2571 [1912].

unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak ein echtes organisches Peroxyd, das Hexamethylen-triperoxyd-diamin. Nun bildet bekanntlich Harnstoff mit Wasserstoffperoxyd ebenfalls eine salzartige Verbindung<sup>1)</sup>, die unter dem Namen »Hyperol« und »Perhydrit« im Handel erhältlich ist. Aus je einem Molekül der beiden Komponenten entsteht die Verbindung  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{H}_2\text{O}_2$ . Da andererseits C. Goldschmidt<sup>2)</sup> und Lüdy und Hölzer<sup>3)</sup> eine dem Hexamethylen-tetramin entsprechende Verbindung des Harnstoffs mit Formaldehyd erhalten haben, so lag die Vermutung nahe, daß auch Harnstoff, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung ein organisches Peroxyd zu bilden vermögen. Die Verhältnisse sind hier jedoch deswegen etwas komplizierter, weil die Natur des Kondensationsproduktes aus Carbamid und Formaldehyd bisher noch nicht einwandfrei aufgeklärt war. Die Angaben über die molekularen Verhältnisse von Carbamid zu Formaldehyd schwanken nach den Angaben genannter Autoren. Auch wir konnten konstatieren, daß je nach der Herstellungsweise verschiedene Produkte entstehen. Läßt man eine Lösung von Harnstoff in 35-prozentiger Formaldehydlösung längere Zeit stehen, so scheidet sich allmählich eine amorphe, weiße Substanz aus von folgender Zusammensetzung:



d. h. eine Verbindung von 3 Mol. Carbamid auf 4 Mol. Formaldehyd, die etwas überschüssigen Formaldehyd und Wasser enthält.

0.2638 g Sbst.: 0.3266 g  $\text{CO}_2$ , 0.1520 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1965 g Sbst.: 44.38 ccm 0.1-n.  $\text{NH}_3$ .

Gef. C 33.77, H 6.44, N 31.87.

Fügt man jedoch zu der Lösung der beiden Komponenten einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, so erstarrt die ganze Lösung sofort unter starker Wärmeentwicklung zu einer weißen, harten Masse, welche das gesamte Wasser in gebundener Form enthält, und welche letzteres nur sehr schwer im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd wieder abgibt. Trotz monatelangem Aufbewahren ist es uns noch nicht gelungen, zu konstanten Werten zu kommen. Das auf die eine oder andre Art gewonnene Kondensationsprodukt ist sowohl in konzentrierter Salpetersäure, als auch in Wasserstoffperoxyd vollkommen unlöslich, löst sich jedoch spielend leicht in einem Gemisch von Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd.

Aus einer solchen Lösung scheidet sich nun allmählich das gewünschte Peroxyd in nadelförmigen Krystallen aus.

<sup>1)</sup> Tanatar, *Ж.* **40**, 376. Odessa 1900.

<sup>2)</sup> C. Goldschmidt, *B.* **17**, 2438 [1884].

<sup>3)</sup> *B.* **18**, 3302 [1885].

Bei der Gewinnung dieses Peroxydes ist es naturgemäß nicht nötig, das amorphe Kondensationsprodukt von Harnstoff und Formaldehyd zu isolieren und nachträglich wieder zu lösen. Bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd fällt nämlich beim Ansäuern mit Salpetersäure kein amorphes Produkt aus, die Peroxydbildung geht sofort von statten. Wir haben die Beobachtung gemacht, daß die Bildung derartiger organischer Peroxyde aus Base, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd je nach der Natur der Base von der Stärke der Säure in erster Linie abhängig ist, d. h. von der Konzentration der Wasserstoffionen. Während die Bildung des Hexamethylen-triperoxyd-diamins nur in verdünnten mineralischen Lösungen oder vorteilhafter in konzentrierten organischen Säuren vor sich geht, ist zur Bildung des neuen Peroxyds eine möglichst starke Mineralsäure erforderlich. Am besten eignet sich hierzu konzentrierte Salpetersäure. Zur Reindarstellung dieses Peroxydes sind außerdem ganz bestimmte Mengenverhältnisse der Komponenten erforderlich, da das Produkt sonst durch gleichzeitig entstehendes amorphes Kondensationsprodukt von Formaldehyd und Carbamid verunreinigt wird.

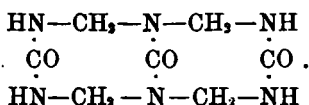
Für die Darstellung des neuen Körpers erwies sich folgende, genau innezuhaltende Vorschrift als die beste:

30.1 g ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Harnstoff werden in einem Gemisch von 120 g 30-prozentigen Wasserstoffperoxyds und 85 g (1 Mol.) einer 35-prozentigen Formaldehydlösung gelöst und unter starker Kühlung mit 60 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) versetzt. Es tritt Erwärmung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich das Peroxyd in großen Mengen in nadelförmigen Krystallen aus. Nach etwa einer Stunde wird das Volumen durch Hinzufügen von Wasser verdoppelt. Nach weiteren zwei Stunden kann man den Krystallbrei durch Abnutschen von der Mutterlange trennen und mit Wasser waschen. Bis zum nächsten Tage scheiden sich aus der Mutterlauge noch etwa 10 g Peroxyd aus. Erhalten wurden insgesamt 47 g, was einer Ausbeute von 80% der Theorie entspricht. Die Krystalle aus der Mutterlauge sind ganz besonders schön ausgebildet und bilden lange Nadeln.

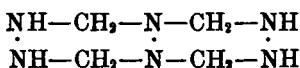
Der neue Körper ist in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Pyridin, sowie überhaupt in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich, hingegen in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure löslich und kann aus diesen Lösungen durch Wasser wieder ausgefällt werden. Mit konzentrierter Salzsäure gibt er schon in der Kälte Chlor. Beim Kochen mit verdünnten Säuren tritt Spaltung in Wasserstoffperoxyd, Formaldehyd und Carbamid, resp. Kohlensäure und Ammoniak ein. Ebenso tritt Zersetzung beim Kochen mit Alkalien ein, wobei Formaldehyd durch das Wasserstoffperoxyd teilweise zu Ameisensäure oxydiert wird, resp. Formiate entstehen.

Wie aus der Analogie mit dem Hexamethylentetramin und der obigen Analyse hervorgeht, muß man annehmen, daß aus Formaldehyd und Harnstoff ein Kondensationsprodukt aus 3 Mol. Carbamid und 4 Mol. Formaldehyd entsteht, welches jedoch in festem Zustande in polymerer Form vorliegt.

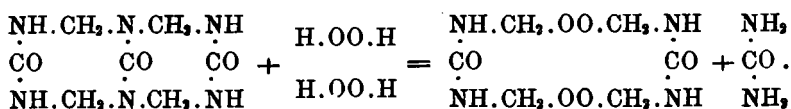
Die einfachste Formel für dieses Kondensationsprodukt wäre demnach:



Diese Konstitution würde nicht nur derjenigen des Hexamethylentetramins, sondern auch derjenigen des Tetraformaltrisazins von Hofmann und Storm<sup>1)</sup>, des Kondensationsproduktes aus Hydrazinhydrat und Formaldehyd, entsprechen:



Wie die Bildung des Hexamethylen-triperoxyd-diamins durch Austritt von 2 Mol. Ammoniak und Eintritt von 3 Gruppen .OO. zu erklären ist, so entsteht analog aus obigem Kondensationsprodukt durch Austritt von einem Mol. Harnstoff und Eintritt von zwei .OO.-Gruppen das neue Peroxyd, entsprechend folgender Gleichung:



Diese Formel fand ferner durch verschiedene Analysen weitere Bestätigung.

<sup>1</sup> 0.2283 g Sbst.: 0.2561 g CO<sub>2</sub>, 0.1474 g H<sub>2</sub>O. — 0.2212 g Sbst.: 37.04 ccm 0.1-n. NH<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 30.49, H 5.12, N 23.73.

Gef. > 30.58, > 5.26, > 23.80.

Einige Schwierigkeiten bereitete anfänglich die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs. Da es sich um ein Peroxyd handelt, so erfolgt die hydrolytische Spaltung in Wasserstoffperoxyd mit Säuren bekanntlich erst nach längerer Zeit. Wir versuchten daher die Einwirkung des Peroxyds auf Salzsäure in der Wärme und bestimmten zunächst die Menge des entstandenen Chlors durch Einleiten in Jodkaliumlösung. Wir erhielten auch übereinstimmende Werte, die aber nur die Hälfte des theoretisch vorhandenen aktiven Sauerstoffs wiedergaben.

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann und Douglas Storm, B. 45, 1725 [1912].

0.1351 g Sbst.: 11.27 ccm 0.1-n. Thiosulfat. — 0.1614 g Sbst.: 13.81 ccm 0.1-n. Thiosulfat.

Für die Hälfte des akt. Sauerstoffs: Ber. 6.78. Gef. 6.67, 6.84.

Durch einen Kunstgriff gelang es uns jedoch, die Einwirkung des naszierenden Chlors auf Formaldehyd zu verhindern. Zu diesem Zweck setzten wir gleichzeitig Jodkalium hinzu, nachdem wir uns vorher überzeugt hatten, daß weder Harnstoff noch Formaldehyd die genaue Bestimmung von Wasserstoffperoxyd in einer solchen Lösung hinderten. Durch Kochen der Substanz mit ca. 10 ccm einer 10-prozentigen Jodkaliumlösung und 10 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.124) in einem mit eingeschlifffnem Kühler versehenen Kölbchen gelang es uns, das gesamte ausgeschiedene Jod in dem Kühler zu kondensieren. Dieses wurde dann mit Jodkaliumlösung nachträglich herausgespült und in bekannter Weise titriert.

0.1394 g Sbst.: 23.91 ccm 0.1-n. Thiosulfat. — 0.1223 g Sbst.: 20.96 ccm 0.1-n. Thiosulfat.

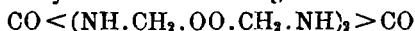
$C_6H_{12}N_4O_4$ . Ber. akt. Sauerstoff: 13.55 Gef. 13.71, 13.72.

Da das neue Peroxyd durch Säuren quantitativ in Harnstoff, Formaldehyd und Wasserstoffsperoxyd gespalten wird, so konnte außerdem noch die Menge Formaldehyd quantitativ bestimmt werden. Kocht man die Substanz mit einer Mischung von ca. 200 ccm stark verdünnter Salpetersäure und zur Zerstörung des Wasserstoffsperoxyds mit 20 ccm 10-prozentiger Jodkaliumlösung, so erhält man in der Vorlage die gesamte Menge Jod und allen Formaldehyd. Zunächst wurde nun nach Zusatz von Kaliumjodid zur Lösung des über-sublimierten Jods mit Thiosulfat das Jod titriert, zur Bestimmung des Formaldehyds wurde alsdann eine gemessene Menge 0.1-n. Jodlösung (100.00 ccm) hinzugegeben und alkalisch gemacht, wodurch eine bestimmte Menge Jod zur Oxydation des Aldehyds zu Ameisensäure verbraucht wird. Nach dem Ansäuern wurde das überschüssige Jod zurücktitriert. Aus der Differenz ergibt sich die Menge Formaldehyd, resp. der als  $CH_2$  vorhandene Kohlenstoffgehalt:

0.2106 g Sbst.: 73.24 ccm 0.1-n. Jod. — 0.2131 g Sbst.: 74.11 ccm 0.1-n. Jod.

Ber. für C, der als  $CH_2$  vorhanden: 20.32%, gef. 20.86, 20.88%.

Das neue Peroxyd besitzt somit folgende Konstitutionsformel:



und ist als »Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid« zu bezeichnen.

Der Peroxydcharakter zeigt sich auch in dem Verhalten gegen Wärme. In der Wärme verpufft der Körper schwach unter Rauchentwicklung. Beim langsamen Erwärmen in einem Schmelzpunktbestimmungs-Röhrchen tritt oberhalb 175° Zersetzung unter Flüssigwerden ein. Wird das Röhrchen direkt in die Flamme gehalten, so erfolgt Explosion unter hellem Knall, gegen Schlag ist der Körper unempfindlich. Unter einem Druck von 250 Atm. zusammengepreßt, erfolgt durch eine Zündschnur schwache Explosion ohne irgend welche Initialwirkung.

Um zu noch sauerstoffhaltigerem Peroxyd zu gelangen, versuchten wir, das Tetramethylen-diperoxyd-dicarbamid zu nitrieren, die Versuche gaben jedoch ein negatives Resultat, ebenso wie wir auch vom Nitroharnstoff ausgehend kein Peroxyd erhielten.

Leider war es nicht möglich, ein geeignetes Lösungsmittel zu finden, um die Molekulargröße des neuen Peroxyds zu ermitteln. Es liegt daher immer noch die Möglichkeit vor, daß dem Peroxyd nur das halbe Molekulargewicht zukommt. Gegen die doppelte Formel spricht zunächst der etwas ungewöhnliche Zwölfring resp. Vierzehnring, während die absolute Unlöslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln, die unbegrenzte Haltbarkeit selbst nach monatelangem Lagern auf ein hohes Molekulargewicht schließen lassen.

Die Annahme des halben Molekulargewichts würde ein Peroxyd folgender Konstitution (I) ergeben und damit gewisse Ähnlichkeit mit der Isocyanursäure (II) aufweisen:



Zum Schluß möchten wir bemerken, daß wir noch mehrere andre organische Peroxyde dargestellt haben, wie z. B. ein Peroxyd aus Hydrazin, Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd, die jedoch eine von den bisher bekannten abweichende Zusammensetzung und Konstitution besitzen. Wir sind noch mit der Aufklärung dieser Frage beschäftigt und werden demnächst über unsere Ergebnisse berichten.

### 353. Emil Fischer und Walter Brieger: Über Thiocarbamid-Phenyl-propionsäure und $\beta$ -Sulphydryl- zimsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juli 1914.)

Die ungesättigten Säuren vom Typus der Acrylsäure verwandeln sich beim Erhitzen mit Harnstoff in Hydro-uracile. Man konnte danach erwarten, daß die Acetylen-carbonsäuren und ihre Homologen unter ähnlichen Bedingungen in Uracile übergehen würden. Ein dahin zielender Versuch mit Phenyl-propionsäure hat uns aber nicht zum Ziele geführt. Dagegen gelang es, aus Phenyl-propionsäure und Thioharnstoff durch Zusammenschmelzen in geringer Menge ein Additionsprodukt zu gewinnen, das in viel besserer Ausbeute und reinerem Zustand durch längeres Kochen in Acetonlösung erhalten wird. Es hat die empirische Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , enthält mithin die Elemente von einem Mol. Wasser mehr als das