

## 240. H. Clemm: Ueber ein neues Oxydationsproduct des Theobromins.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 8. Juni.)

Aus der  $\beta$ -(7.9)-Dimethylharnsäure entsteht durch Oxydation mittels Salzsäure und chlorsaurem Kali ein Körper von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}N_4O_5$ , der nach seiner Entstehungsweise Oxy- $\beta$ -Dimethylharnsäure genannt worden ist<sup>1)</sup>. Er erwies sich als ein Abkömmling der Mesoxalsäure und stand unter den Derivaten der Harnsäure bisher ohne Analogie da. Ein Isomeres dieses Körpers habe ich als Nebenproduct bei der Darstellung des Methylalloxans durch Oxydation des Theobromins mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure erhalten<sup>2)</sup>. Da dasselbe ganz ähnliche Eigenschaften und daher sehr wahrscheinlich auch eine ähnliche Structur, wie die Oxy-7.9-Dimethylharnsäure hat, so nenne ich es Oxy-3.7-Dimethylharnsäure. Beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein neues Isomeres, welches mit Basen die gleichen Spaltungsproducte giebt, und welches ich Iso-Oxy-3.7-Dimethylharnsäure nenne. Die Structur dieser beiden Verbindungen ist aus den bisherigen Beobachtungen nicht mit Sicherheit abzuleiten.

### Oxy-3.7-Dimethylharnsäure.

Trägt man in 8 Theile Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und 15 Theile Wasser, worin 5 Theile Theobromin suspendirt sind, allmählich unter Erwärmung auf 40–50° 2½ Theile chlorsaures Kalium ein, so löst sich die Base fast vollkommen auf, wobei eine Lösung von Methylalloxan entsteht. Gegen Ende der Reaction scheidet sich jedoch die Oxy-3.7-Dimethylharnsäure grob krystallinisch aus. Ihre Menge vermehrt sich beim Abkühlen; im Ganzen beträgt sie etwa 10 pCt. des angewandten Theobromins. Der neue Körper wird durch Umkrystallisiren aus etwa 12 Theilen heißen Wassers gereinigt. Dabei ist aber längeres Erhitzen zu vermeiden, weil sonst die Umwandlung in die Isoverbindung stattfindet. Beim Trocknen bei 130° bleibt das Gewicht des Körpers constant.

- I. 0.1938 g Sbst.: 0.2600 g  $CO_2$ , 0.0750 g  $H_2O$ .  
0.1399 g Sbst.: 29.61 ccm N (20.5°, 754 mm).
  - II. 0.2548 g Sbst.: 55.9 ccm N (13°, 746 mm).  
0.1873 g Sbst.: 0.2512 g  $CO_2$ , 0.0778 g  $H_2O$ .  
0.1997 g Sbst.: 42.7 ccm N (22°, 764 mm).
- $C_7H_{10}N_4O_5$ . Ber. C 36.52, H 4.35, N 24.35.  
Gef. » 36.58, » 4.3, » 23.96.  
» 36.58, » 4.59, » 24.48, 24.35.

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 17, 1780–1781.

<sup>2)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 215, 304 und diese Berichte 30, 3090.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 201–203°. In Alkohol und Chloroform ist er auch in der Hitze schwer löslich, Eisessig jedoch nimmt beim Kochen beträchtliche Mengen auf. Von heissem Wasser sind wenig mehr als 10 Theile zur Lösung nöthig. Alkalien und Barytwasser lösen ihn beim Erwärmen leicht, ebenso Ammoniak. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt in letzterer Lösung keinen Niederschlag, jedoch entsteht beim Wegkochen des Ammoniaks eine weisse Fällung. In concentrirter Salzsäure ist die Oxy-3.7-Dimethylharnsäure schwer löslich. Durch concentrirte Salpetersäure wird sie beim Erwärmen unter reichlicher Entwicklung brauner Dämpfe zersetzt, giebt beim Verdampfen aber keine Murexidreaction.

Einigen Aufschluss über ihre Constitution gab die Spaltung mit Baryt, wobei Mesoxalsäure und Methylharnstoff entstehen.

2 g Oxy-3.7-Dimethylharnsäure werden mit 20 ccm Wasser übergossen und dazu eine filtrirte Lösung von 4 g (ber. nahezu 3 g) Barythydrat in 60 ccm Wasser gesetzt. Die Substanz blieb hierbei zum grössten Theil ungelöst. Nun wurde erwärmt, bei 40° trat schon schwacher Ammoniakgeruch auf, bei 50° erfolgte vollkommene Auflösung. Bei 70° wurde der Ammoniakgeruch stärker, und es fiel ein weisser Niederschlag aus, der Silberlösung reducirte. Man erhielt nun 3 Minuten im Sieden und filtrirte nach dem Erkalten den Niederschlag ab. Seine Menge betrug 1.3 g. In dem Filtrat liess sich nach dem Entfernen des Baryts der Methylharnstoff leicht mit Hülfe des Nitrats isoliren und durch den Schmelzpunkt identificiren. Der weisse Niederschlag wurde zum Nachweis der Mesoxalsäure in 2.5 ccm verdünnter Salzsäure (spec. Gewicht 1.07) und 3 ccm Wasser gelöst, wobei ziemlich viel Kohlensäure entwich. Zu dieser Lösung fügte man eine filtrirte Lösung von 0.5 g Phenylhydrazin in 10 ccm Wasser und 0.5 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.19). Sofort fiel ein gelber Niederschlag aus, welcher die Eigenschaften und Zusammensetzung des Mesoxalsäurephenylhydrazons zeigte<sup>1)</sup>.

0.1290 g Sbst. : 14.6 ccm N (17° M, 763 mm).

$C_9H_8N_2O_4 = 208$ . Ber. N 13.46. Gef. N 13.19.

#### Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure.

Zur Umwandlung der Oxy-3.7-dimethylharnsäure in die Isoverbindung genügt längeres Kochen mit Wasser, wie sich beim Umkrystallisiren grösserer Mengen gezeigt hat und was auch folgender Versuch beweist.

<sup>1)</sup> Die ältere Angabe über den Schmelzpunkt dieses Hydrazons (Elbers, Ann. d. Chem. **227**, 355) fand ich bei langsamem Erhitzen bestätigt. Bei raschem Erhitzen erfolgt aber das Schmelzen, das mit Zersetzung der Substanz verbunden ist, erst gegen 174°.

$\frac{1}{2}$  g Oxy-3.7-dimethylharnsäure wurden in 5 ccm Wasser gelöst und im geschlossenen Rohr 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen entwich eine Spur Kohlensäure. Aus der Lösung fiel auch beim Abkühlen mit Eiswasser nichts mehr aus. Nach dem Eindampfen krystallisierte die leicht lösliche Isoverbindung in schönen derben Krystallen aus, die gleichfalls bei 201—203° unter Zersetzung schmelzen.

0.1972 g Subst.: 0.2637 CO<sub>2</sub> und 0.0800 H<sub>2</sub>O.

0.1444 g Subst.: 29.8 ccm N bei 14° und 749 mm.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 36.52, H 4.35, N 24.35.

Gef. » 36.47, » 4.51, » 23.92.

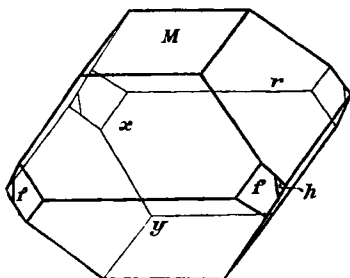
Die Isoverbindung löst sich schon in  $\frac{3}{4}$  Theilen kochendem Wasser und unterscheidet sich dadurch scharf von dem Isomeren, welches etwas über 10 Theile verlangt. Sie löst sich dagegen in Alkohol erst beim Erwärmen in nennenswerther Menge; in Chloroform ist sie auch in der Hitze schwer löslich. Eisessig, Alkalien und warme Mineralsäuren lösen sie sehr leicht. Von Jodwasserstoffsäure werden die Oxy-3.7- und die Iso-Oxy-3.7-Dimethylharnsäure, ebenso wie die Oxy-7.9-dimethylharnsäure unter Abscheidung von Jod in leicht lösliche, schön krystallisirende Producte verwandelt.

Die Spaltung mit Baryt verläuft bei der Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure ebenso, wie bei der isomeren Verbindung. Methylharnstoff und Phenylhydrazon der Mesoxalsäure wurden in gleicher Weise isolirt. Letzteres zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0.1058 g Subst.: 12.6 ccm N bei 17° und 757 mm.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 13.46. Gef. N 13.76.

Hr. O. Tietze-Berlin war so gütig, die Krystalle der Iso-Oxy-3.7-dimethylharnsäure zu untersuchen. Er theilt Folgendes mit:



M = oG, (001)

r = P∞, (011)

x = − P∞, (101)

y = + P∞, (1̄01)

f = ∞ P, (110)

h = ∞ P2̄, (120)

System: Monoklin.

Axenverhältniss:  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$  = 0.790784 : 1 : 1.20915 Winkel  $\beta$  = 83° 9' 22".

Die Flächen geben sehr gute Reflexe; was die optischen Reflexe betrifft, so sind dieselben folgende:

Die optische Axenebene steht senkrecht auf der krystallographischen Symmetrieebene, die zweite Mittellinie fällt mit der krystallographischen

Symmetrieaxe zusammen, die erste bildet einen Winkel von ungefähr  $3^\circ$  mit der Verticalaxe des Krystalls.

Der Winkel der optischen Axen in Luft um die erste Mittellinie beträgt:

- für Li  $62^\circ 10'$ ,
- » Na  $62^\circ 33'$ ,
- » Tl  $62^\circ 51'$ .

Der wahre Winkel der optischen Axen ist:

- für Li  $33^\circ 27'$ ,
- » Na  $33^\circ 46' 20''$ ,
- » Tl  $33^\circ 59'$ .

Die Dispersion ist  $\varrho < \nu$  um die erste Mittellinie. Die Doppelbrechung ist stark, ihr Charakter positiv.

Hrn. Professor E. Fischer sage ich für die Unterstützung, die er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen herzlichsten Dank.

## 241. Friedrich Bullnheimer: Ueber Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen.

[Mittheilung aus dem Laborat. f. angew. Chem. der Universität München.]

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bekanntlich besitzen viele organische Verbindungen, wie Weinsäure, Glycerin, Mannit u. s. w., die Fähigkeit, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern und schön blau gefärbte, alkalische Kupferlösungen zu liefern. Ueber die in jenen Lösungen enthaltenen Kupferverbindungen ist bis jetzt nichts Näheres bekannt, und es wird daher die nachstehende Beschreibung der krystallisirt erhaltenen Kupfer-Alkali-Glycerinverbindungen von Interesse sein.

Gelegentlich früherer Versuche<sup>1)</sup> wurde schon eine Verbindung erhalten, welche als Kupfer-Kalium-Glycerat zu betrachten war, deren Reindarstellung in grösserer Menge aber bis jetzt nicht gelungen ist, da das Präparat mehr oder weniger stark mit Kupferhydroxydul verunreinigt war und ausserdem beim Auswaschen Zersetzung eintrat.

Dagegen konnte eine Natrium-Kupfer-Glycerinverbindung leicht in reichlicher Menge nach den beiden folgenden Methoden erhalten werden:

A. 5 g Kupferhydroxyd, 15 ccm Wasser, 2.5–3 g Glycerin und 3 g Aetznatron (e metallo, Merk) wurden bis nach erfolgter Lösung des letzteren in verschlossenem Gefässe stehen gelassen, dann wurden 50 ccm Alkohol (96 pCt.) hinzugefügt, die Mischung filtrirt (Filtrat 60–65 ccm) und noch so viel Alkohol

<sup>1)</sup> Forschungsberichte 1897, Heft 1.