

42. Julius Tafel: Reductionsproducte aus methylirten Harnsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 30. Januar.)

Im Anschluss an die in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Reduction der Harnsäure habe ich eine Reihe von Methylderivaten dieses Körpers auf ihr Verhalten bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung geprüft, vorzüglich in der Hoffnung, bei dem einen oder dem anderen dieser Körper die Reduction analog wie bei den Xanthen ohne Lösung der Kohlenstoffdoppelbindung im Harnsäuremolekül durchführen zu können. Es hat sich aber gezeigt, dass, wo überhaupt Reduction eintrat, dieselbe in gleicher Weise verlief, wie bei der Harnsäure selbst, d. h. es werden 6 Atome Wasserstoff pro Molekül aufgenommen, und es entstehen die entsprechenden Methylpurone. Von den zur Reduction gekommenen Methylharnsäuren¹⁾ wurden reducirt: die 3-Methylharnsäuren (δ - und ζ -), die 1.3-, 3.9- und 7.9-Dimethylharnsäure, die 1.3.7-Trimethylharnsäure (Hydroxycaffeïn) und endlich die Tetramethylharnsäure, während die 7-Methylharnsäure und die 3.7-Dimethylharnsäure der Reduction in schwefelsaurer Lösung mit einer präparirten Bleikathode widerstanden.

Ein der Tetrahydroharnsäure entsprechender Körper wurde in keinem Falle unter den Reductionsproducten beobachtet, dagegen wiederholte sich bei einigen derselben der an der Harnsäure gemachte Befund, dass zwei isomere Reductionsproducte entstehen, von denen das eine Eisenchloridreaction liefert, das andere nicht.

Die sämmtlichen Methylpurone, mit Ausnahme des Tetramethylpurons, lassen sich ferner durch Erwärmen mit Alkali mehr oder weniger leicht in solche Eisenchloridreaction-liefernde Substanzen umlagern. Das dabei entstehende, methylirte Isopuron wurde aber nur beim 1.3.7-Trimethylderivat näher untersucht. Bei diesem zeigt sich ganz derselbe Gegensatz in den allgemeinen chemischen Eigenschaften wie zwischen Puron und Isopuron. Nur ist vielleicht ein Rest basischer Natur im Trimethylpuron ebenso wie im Tetramethylpuron etwas deutlicher wahrnehmbar als im Puron selbst.

Von besonderem Interesse war es zu erfahren, ob die isomeren 3-Methylharnsäuren von Emil Fischer bei der Reduction isomere Reductionsproducte liefern. Ich habe bisher nur die δ - und die ζ -Säure reducirt und dabei Substanzen gewonnen, welche in ihren Eigenschaften im Allgemeinen grosse Uebereinstimmung zeigen, sodass ich

¹⁾ Dieselben wurden mir von der Firma C. F. Böhringer & Söhne in Waldhof zur Verfügung gestellt.

sie für identisch halte. Da jedoch bei der Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser sich gewisse Differenzen zeigten, so bleibt die Möglichkeit, dass isomere Producte vorliegen, bis auf Weiteres bestehen.

Reduction der δ -3-Methylharnsäure.

Die δ -3-Methylharnsäure löst sich in 60-procentiger Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen in einer zur Reduction genügenden Menge. Aber die Reduction verläuft in dieser Lösung an einer präparirten Bleikathode unter den bei der Harnsäure angewendeten Stromverhältnissen ausserordentlich unregelmässig, während eine Lösung in 70-procentiger Schwefelsäure von der Concentration 100 g im Liter ganz regelmässige Reactionsverlaufcurven liefert¹⁾.

Reduction im geschlossenen Apparat: Anfangsconcentration 100 g im Liter, 70-procentige Schwefelsäure, Anodenflüssigkeit 60-procentige Schwefelsäure, Stromconcentration 120 Ampère, Kathode 10 qdm pro Liter, Temperatur 13–15°; anfängliche Stromausbeute 65 pCt., Versuchsdauer 3 Stunden, Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3660 ccm, berechnet für 6 Atome Wasserstoff auf 1 Molekül Methylharnsäure 3675 ccm.

Bei der Reduction in offenen Apparaten macht sich starkes Schäumen der Lösung unangenehm bemerkbar. Die Reduction, sowie die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit wurde wie bei der Harnsäure²⁾ beschrieben durchgeführt. Der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung im Vacuum bleibende schwachgelbe, gummiartige Rückstand verwandelte sich beim Uebergiessen mit kaltem Wasser in einen Brei schöner Krystalle. Die Mutterlauge derselben lieferte kräftige Eisenchloridreaction, enthielt also wohl 3-Methylisopuron (vgl. unten). Zur Analyse wurde der ausgeschiedene Körper aus heissem Wasser umkrystallisirt und zeigte dann ein vollkommen einheitliches Aussehen.

0.1261 g Sbst.: 0.1958 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₈H₁₀O₇N₄. Ber. C 42.35, H 5.88.

Gef. » 42.35, » 5.90.

Das 3-Methylpuron färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen gegen 250° gelblich-braun und zersetzt sich etwas über 260° unter Schwarzfärbung. Es löst sich in etwa 11 Theilen siedenden Wassers und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln ohne Krystallwasser. Die wässrige Lösung der Substanz liefert keine Eisenchloridreaction und entfärbt Kaliumpermanganatlösung auch in der

¹⁾ Dieses Verhalten deutet auf eine geringe metallische Verunreinigung des verwendeten Ausgangsmaterials.

²⁾ Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Siedehitze nicht sofort. Mit 50-procentiger Schwefelsäure gekocht, liefert das Methylpuron eine orangerothe Färbung. In verdünnten Mineralsäuren, ebenso wie in verdünntem Alkali ist die Substanz nicht merklich leichter löslich als in Wasser, aber durch kurzes Erhitzen mit 10-procentiger Natronlauge entsteht eine Lösung, welche nach dem Neutralisiren mit Salzsäure kräftige Eisenchloridreaction zeigt.

In allen diesen Eigenschaften stimmt das 3-Methylpuron aus der δ -Säure mit dem aus der ζ -Säure überein. Dagegen fand ich die Löslichkeit in Wasser von 15° bei dem δ -Product kleiner als bei dem anderen, und zwar löste sich eine Probe in 89 Theilen, eine zweite Probe nach einmaligem Umkrystallisiren in 103 Theilen und nach nochmaligem Umkrystallisiren in 116 Theilen Wasser, während das reine Product aus ζ -Säure sich in 138 Theilen Wasser löste und diese Löslichkeit durch nochmaliges Umkrystallisiren nicht mehr änderte. Trotzdem halte ich die beiden Substanzen für identisch und glaube, dass die höhere Löslichkeit der einen durch geringe Verunreinigung hervorgerufen wurde. Eine endgültige Entscheidung dieser Frage habe ich bisher nicht treffen können, weil die Ausbeute an 3-Methylpuron aus der δ -Säure nur etwa 10 pCt. des Ausgangsmaterials betrug.

Reduction der ζ -3-Methylharnsäure.

Die Reduction der ζ -3-Methylharnsäure verläuft in 70-procentiger Schwefelsäure an präparirten Bleikatoden unter gleichen Bedingungen wie bei der δ -3-Methylharnsäure beschrieben, etwas langsamer, aber recht glatt: anfängliche Stromausbeute 50 pCt., Dauer etwa 4 Stdn., Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3350 ccm, berechnet für 6 Mql. Wasserstoff 3675 ccm. Bezüglich der Temperatur gilt das Gleiche, was dort erwähnt.

Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah wieder, wie bei der Harnsäure beschrieben. Die Ausbeute an krystallisirten Producten war hier besser als bei der δ -Säure und zwar wurden aus 12 g Methylharnsäure 3.6 g fast reines 3-Methylpuron gewonnen, welches zur Analyse nur einmal umkrystallisirt zu werden brauchte.

0.1517 g Sbst.: 0.2354 g CO₂, 0.0804 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 33.4 ccm N (18°, 757 mm).

C₈H₁₀O₂N₄. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94.

Gef. » 42.32, » 5.88, » 32.73.

Die Eigenschaften der Substanz sind oben beschrieben. Aus der Mutterlauge des Methylpurons krystallisirten noch 0.8 g einer Substanz heraus, welche kräftige Eisenchloridreaction zeigte und sich durch die Krystallform deutlich vom 3-Methylpuron unterschied. Sie krystallisirte in langen, farblosen, weichen, biegsamen Nadeln, welche

nach sorgfältigem Trocknen zwischen Papier im Vacuum über Schwefelsäure beträchtlichen Gewichtsverlust erlitten.

0.7390 g (zwischen Papier getrocknete) Sbst.: 0.0546 g Verlust im Vacuum.

$C_6H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$. Ber. H_2O 9.57. Gef. H_2O 7.39

0.1147 g (wasserfreie) Sbst.: 0.1772 g CO_2 , 0.0585 g H_2O . — 0.0961 g Sbst.: 28.4 ccm N (22°, 745 mm).

$C_6H_{10}O_2N_4$. Ber. C 42.35, H 5.88, N 32.94

Gef. » 42.14, » 5.67, » 32.80.

Es lag hier also ohne Zweifel 3-Methylisopuron vor, welches aus heisser, wässriger Lösung mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Dass der Wassergehalt etwas niedriger gefunden wurde, als er der angegebenen Formel entspricht, ist wohl darauf zurückzuführen, dass eine völlige Trennung des 3-Methylisopurons vom wasserfrei krystallisirenden 3-Methylpuron nicht gelungen ist.

Die Eisenchloridreaction des 3-Methylisopurons zeigt dieselbe Farbe wie die des Isopurons selbst.

Reduction der 1.3-Dimethylharnsäure.

Die Reduction der 1.3-Dimethylharnsäure geht in 75-procentiger Schwefelsäure ziemlich langsam vor sich. Unter den bei der Harnsäure Versuch No. 3¹⁾ beschriebenen Bedingungen dauert die Reduction etwa 4½ Stunden bei einem Wasserstoffverbrauch von 3150 ccm pro 10 g Substanz statt der für 6 Moleküle Wasserstoff auf 1 Molekül der Dimethylharnsäure berechneten 3418 ccm.

Die Verarbeitung der Reductionsflüssigkeit geschah anfänglich unter denselben Vorsichtsmassregeln wie bei der Harnsäure beschrieben. Die beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien, neutral reagirenden, farblosen Lösung bleibende, gelblich gefärbte, gummiartige Masse wird vortheilhaft zuerst mit Chloroform übergossen und längere Zeit stehen gelassen, wobei ein Theil in Lösung geht, der gröfsere Theil aber (2.6 g aus 4 g Ausgangsmaterial) krystallisirt. Die Krystalle wurden mit warmem Methylalkohol aufgenommen und die Lösung im Vacuum eindunsten gelassen. Es krystallisirt dann 1.3-Dimethylpuron in farblosen, gut ausgebildeten Krystallkörnern, welche nach dem Trocknen zwischen Papier im Vacuum über Schwefelsäure nicht an Gewicht verloren²⁾.

0.1477 g Sbst.: 0.2458 g CO_2 , 0.0853 g H_2O . — 0.1107 g Sbst.: 29.5 ccm N (17°, 746 mm).

$C_7H_{12}O_2N_4$. Ber. C 45.65, H 6.52, N 30.41.

Gef. » 45.39, » 6.48, » 30.33.

Die Substanz beginnt bei 224° zu sintern und ist bei 240° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen, in welcher langsame Gasent-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Die Substanz enthielt eine Spur Asche.

wickelung stattfindet. Die wässrige Lösung dieses Körpers liefert keine Eisenchloridreaction, dagegen entsteht beim Erhitzen mit 50-procentiger Schwefelsäure eine orangerothte Färbung.

Wird das 1.3-Dimethylpuron mit 10-procentiger Natronlauge im Wasserbad einige Zeit erwärmt, so entsteht eine wenig gefärbte Lösung, welche nach dem Neutralisiren mit Salzsäure nur eine schwache Eisenchloridreaction liefert. Die Umwandlung der Substanz in 1.3-Dimethylisopuron geht also zum mindesten sehr träge vor sich. Es scheint mir aber auch nicht ausgeschlossen, dass die beobachtete Farbenreaction nur der Umwandlung einer geringen Beimengung stellungsisomerer Säure zuzuschreiben sei. Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhaltes reichte das Material nicht aus; da die Umlagerungsfähigkeit des 1.3.7-Trimethylpurons (s. unten) ausser allem Zweifel steht, hat übrigens diese Frage zunächst kein besonderes Interesse.

Reduction der 3.9-Dimethylharnsäure.

Die 3.9-Dimethylharnsäure wurde in der gleichen Weise reducirt und weiter verarbeitet, wie die 1.3-Verbindung. Der Wasserstoffverbrauch betrug hier 3425 ccm pro 10 g Substanz bei einer Reductionsdauer von $3\frac{1}{2}$ Stunden.

Die in Chloroform unlösliche Krystallmasse wog bei 2 g Ausgangsmaterial 0.85 g. Sie löst sich in warmem Methylalkohol, Aethylalkohol und Wasser bis auf eine geringe Menge unveränderter Dimethylharnsäure ziemlich leicht auf, schwer in warmem Aceton und warmem Essigester; aus letzteren Lösungen krystallisirt sie nicht gut. Sie wurde daher in warmem Methylalkohol gelöst, die methylalkoholische Lösung von einer geringen Trübung abfiltrirt und über Schwefelsäure verdunsten gelassen, wobei wiederum Krystallisation eintrat.

0.1100 g Subst.: 0.1842 g CO_2 , 0.0626 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 45.65, H 6.52.

Gef. » 45.67, » 6.32.

Das 1.3-Dimethylpuron giebt mit Eisenchlorid direct keine Reaction, wohl aber nach kurzem Erhitzen mit 10-procentiger Natronlauge im Wasserbad und Neutralisiren mit Salzsäure, und zwar war dieselbe von der gleichen Farbe und Intensität wie sie beim Puron unter den gleichen Bedingungen beobachtet wurde. Es scheint also die Umwandlung in eine Isoverbindung durch Alkali glatt zu verlaufen.

Reduction der 7.9-Dimethylharnsäure.

1.7 g 7.9-Dimethylharnsäure wurden in genau der gleichen Weise behandelt wie bei der 1.3-Dimethylharnsäure beschrieben. Reactionsdauer 4 Stunden, Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz 3050 ccm. Beim Abdestilliren der farblosen, neutral reagirenden Lösung im.

Vacuum blieben direct 1.3 g weisse, krystallinische Substanz zurück, welche nach dem Ausziehen mit wenig kaltem Chloroform in siedendem Methylalkohol gelöst und nach dem Filtriren von einer geringfügigen Trübung über concentrirter Schwefelsäure verdunsten gelassen wurde.

Es erschienen glasglänzende Krystalle, welche nach dem Trocknen zwischen Papier im Vacuum nicht an Gewicht abnahmen.

0.1348 g Subst.: 0.2251 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₇H₁₂O₃N₄. Ber. C 45.65, H 6.52.

Gef. » 45.54, » 6.45.

Reduction von Hydroxycaffein.

Das Hydroxycaffein löst sich schon in 60-procentiger Schwefelsäure leicht und in grosser Menge auf, sodass es darin in der Concentration 300 reducirt werden kann.

Versuche im geschlossenen Apparat. 1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 60-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur 23—26°; Anfängliche Stromausbeute 64 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3470 ccm, während die Gleichung $C_8H_{13}O_3N_4 + 4H = C_8H_{12}O_2N_4 + H_2O$ 2128 ccm und die Reaction $C_8H_{10}O_3N_4 + 6H = C_8H_{14}O_2N_4 + H_2O$ 3192 ccm verlangen.

2. Anfangsconcentration 200, sonst wie 1; anfängliche Stromausbeute 82 pCt.; Dauer etwa 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g 3470 ccm.

3. Anfangsconcentration 300, sonst wie 1 und 2; anfängliche Stromausbeute 82 pCt.; Wasserstoffverbrauch von 10 g 2760 ccm.

Ein Versuch, das Hydroxycaffein ebenfalls in schwefelsaurer Lösung mit Platin- oder Silber-Kathoden zu reduciren, ergab ein vollständig negatives Resultat.

Wenn die farblose Reductionsflüssigkeit, wie sie bei den eben beschriebenen Versuchen erhalten wurde, genau nach der für die Isolirung der Harnsäure-Reductionsproducte beschriebenen Methode verarbeitet wurde, so blieb beim Abdestilliren der baryt- und schwefelsäure-freien Lösung ein Syrup zurück, aus dem nur wenig krystallisirtes Trimethylpuron gewonnen werden konnte. Wurde die Temperatur bei der Reduction noch etwas höher gehalten, so liessen sich krystallisirte Producte überhaupt nicht mehr gewinnen, dagegen nahm die Menge derselben erheblich zu, wenn bei sehr niedriger Temperatur gearbeitet wurde. Andere krystallisirte Producte als Trimethylpuron sind auch dann nicht beobachtet worden, wenn die Reduction nur theilweise durchgeführt worden war.

1.3.7-Trimethylpuron.

25 g reines Hydroxycaffein wurden mit 60-procentiger Schwefelsäure (60 g H_2SO_4 , 40 g Wasser) zu 125 ccm gelöst und in einem Bleibecher von 72 mm Weite unter Verwendung einer Zelle von 48 mm äusserem Durchmesser (10 qdm Kathode pro Liter Inhalt) mit 15 Ampère 4 Stunden lang unter Kühlung des Bechers mit Kältemischung und der hohlen Anode mit fliessendem Eiswasser elektrolysiert, wobei die Temperatur zwischen 4° und 9° schwankte. Die Verarbeitung geschah zunächst genau wie bei der Darstellung des Purons¹⁾ beschrieben. Der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung bleibende Syrup erstarrt beim Erkalten zum grössten Theil krystallinisch. Die Krystallmasse wurde mit wenig kaltem Aceton angerieben und die Acetonlauge von den Krystallen abgesaugt. Die Letzteren lösen sich dann in 10–12 Theilen Chloroform auf, und durch Zugabe von Aether wird aus dieser Lösung fast reines Trimethylpuron gewonnen (Ausbeute 9.9 g). Aus der Acetonmutterlauge krystallisirte nach längerer Zeit noch etwa 1 g Substanz aus. Das Filtrat von dieser hinterliess beim Abdestilliren des Acetons ein gelbes, nicht krystallisirendes Harz. Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verlor sie bei 100° nicht an Gewicht.

0.1812 g Sbst.: 0.3215 g CO_2 , 0.1159 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 29.3 ccm N (20.5° , 738 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 48.48, H 7.07, N 28.28.

Gef. » 48.39, » 7.11, » 28.35.

Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Alkohol ergab:

0.3757 g Sbst. in 18.28 g Alkohol: 0.130° Erhöhung. — 0.7457 g Sbst. in 18.28 g Alkohol: 0.218° Erhöhung. — 0.4214 g Sbst. in 15.53 g Alkohol: 0.151° Erhöhung.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$. Mol.-Gew. Ber. 198. Gef. 182, 217, 202.

Das 1.3.7-Trimethylpuron schmilzt bei 209° ohne Zersetzung, lässt sich dagegen nicht unzersetzt destilliren. Es löst sich schon in weniger als gleichen Theilen warmen Wassers und auch noch sehr leicht in kaltem. Die warmgesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei steifer, feiner Nadelchen. In denselben Nadelchen fällt die Substanz aus, wenn die kaltgesättigte, wässrige Lösung mit Natronlauge versetzt wird. Dass dabei nicht etwa ein Natriumsalz gebildet wird, beweist die Beobachtung, dass Chloroform diese Fällung glatt aufnimmt. Die wässrige Lösung der Substanz reagirt vollkommen neutral.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Das Trimethylpuron ist ebenfalls sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Von kochendem Chloroform sind 9.5 Theile zur Lösung nothwendig, von kaltem übrigens nicht viel mehr. Schwerer löst sich der Körper in warmem Aceton und Essigester, noch schwerer in Benzol, fast nicht in Aether und Schwefelkohlenstoff. Wird die concentrirte Chloroformlösung vorsichtig mit Aether versetzt, so löst sich die zunächst entstehende ölige Trübung wieder auf, und beim Stehen scheiden sich dann kleine, doppelspitzige Pyramiden oder sehr schiefwinklge Parallelepipede ab. Sehr kleine Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop als doppelbrechende, schiffchenähnliche Gebilde. Aus der warmen Acetonlösung krystallisirt die Substanz langsam in wohlausgebildeten Krystallkörnern, beim raschen Verdunsten in Nadelchen.

Das Trimethylpuron ist nach dem eben erwähten Verhalten der wässrigen Lösung gegen Natronlauge sicher keine Säure, aber auch basische Eigenschaften sind nur andeutungsweise vorhanden. Krystallisirte Salze mit Mineralsäuren darzustellen, ist nicht gelungen. Eine Lösung der Substanz in nicht zu verdünnten Mineralsäuren (50-procentige Schwefelsäure) färbt sich bei längerem Stehen oder rasch beim Erhitzen blutroth. Die Chloroformlösung des Körpers liefert mit trockenem Chlorwasserstoff eine im ersten Moment nur geringfügige, ölige Trübung, welche sich bei einigem Stehen beträchtlich vermehrt und an der Gefäßwand als farblose Flüssigkeit absetzt. Diese liefert aber eine kräftige Eisenchloridreaction; es ist also nun unter dem Einfluss der Salzsäure Umlagerung in Trimethylisopuron eingetreten. Uebrigens färbt sich dieses Oel nach kurzem Stehen ebenfalls roth, ohne zu erstarren.

Der Versuch, aus der alkoholischen Lösung des Trimethylpurons mit alkoholischem Platinchlorid ein krystallisirtes Platindoppelsalz zu gewinnen, misslang gleichfalls. Durch viel Aether wurde ein gelbes Oel gefällt. Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure tritt übrigens wiederum Umlagerung in die Isoverbindung ein.

Dagegen gelingt es, aus der alkoholischen Lösung des Körpers ein krystallisirtes Pikrat zu erhalten, was allerdings für die basische Natur des Körpers nicht direct beweisend ist, da ja auch sicher neutrale Substanzen, wie Naphtalin, mit Pikrinsäure Doppelverbindungen bilden.

Die wässrige Lösung des Trimethylpurons entfärbt Kaliumpermanganatlösung nur langsam, selbst nach dem Ausäuern mit Schwefelsäure. Auch Bromwasser wird von ihr nicht entfärbt. Des weiteren giebt sie keinen Niederschlag mit Quecksilberkaliumjodid, Wismuthkaliumjodid, Cadmiumkaliumjodid, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium und Tannin. Jodjodwasserstoff erzeugt, im Ueberschuss zugesetzt, einen braunen, nicht krystallinischen

Niederschlag. Nessler's Reagens erzeugt eine gelbe Trübung, welche anfangs beim Umschütteln wieder verschwindet und erst bei einem grossen Ueberschuss des Reagens bestehen bleibt. Bei längerem Stehen setzt sich der Niederschlag als gelbliches Oel ab.

Murexidreaction bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure, Abdampfen und Zusatz von Ammoniak liefert das Trimethylpuron nicht.

Verhalten gegen Barytwasser. Wird das Trimethylpuron mit 10 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 50 Theilen Wasser anhaltend gekocht, so tritt ganz allmählich Abscheidung von Baryumcarbonat ein. Nach 24 Stunden wurde seine Menge zu 1.1 Theil bestimmt, während die Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure 1 Theil Baryumcarbonat verlangen würde. Bei der Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit zeigte sich jedoch, dass ein beträchtlicher Theil der Substanz unverändert geblieben war, und ausser dieser konnten krystallisirte Producte nicht gewonnen werden. Eine Spaltung bei höherer Temperatur habe ich hier noch nicht ausgeführt. Jedenfalls darf schon aus den vorliegenden Resultaten der Schluss gezogen werden, dass das Trimethylpuron wie das Puron selbst bei der Barytspaltung mehr als 1 Molekül Kohlensäure bildet,

Trimethylpuronpikrat. 1 g Trimethylpuron wurden mit 1.1 g Pikrinsäure in 4 g kochendem reinem Alkohol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich aus der dickflüssigen Lösung gelbe Krystalle ab, welche mit Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1196 g Sbst.: 24 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{11}H_{17}O_9N_7$. Ber. N 22.95. Gef. N 22.95.

Das Pikrat schmilzt bei 128.5°. Es löst sich in warmem Chloroform ziemlich schwer mit schwach gelber Farbe, ebenso in warmem Essigester und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln anscheinend unverändert wieder aus. In warmem Wasser löst sich die Substanz mit tief goldgelber Farbe ziemlich leicht auf, aber beim Erkalten krystallisirt dann nur Pikrinsäure aus. Das Pikrat liefert mit Eisenchlorid keine Färbung, während das Trimethylisopuron eine solche auch bei Gegenwart von Pikrinsäure deutlich erkennen lässt, ein Beweis, dass durch die Pikrinsäure eine Umlagerung des Trimethylpurons nicht stattgefunden hat.

Acetyltrimethylpuron. Trimethylpuron wird mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid 14 Stunden lang unter Ausschluss von Feuchtigkeit gekocht und die braun gefärbte Lösung im Vacuum abdestillirt; es hinterbleibt ein braunes Oel, welches beim Erkalten krystallisirt. Es wurde aus warmem Essigester umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse zeigt, dass eine Acetylgruppe in das Molekül eingetreten ist.

0.1652 g Sbst.: 0.3024 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 25.3 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₀H₁₆O₃N₄. Ber. C 50.00, H 6.66, N 23.33.

Gef. » 49.92, » 6.72, » 23.26.

Das Acetyltrimethylpuron schmilzt bei 184°. Es löst sich in ungefähr 20 Theilen kochenden Essigesters und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sechseckige, längliche, zum Theil ziemlich dicke Platten erscheinen. In Wasser ist der Körper leicht löslich, die Lösung liefert mit Eisenchlorid keine Färbung. Beim Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure liefert das Acetylproduct langsam eine rothe Färbung. Das gleiche Acetylderivat wurde, in allerdings wesentlich geringerer Ausbeute ($\frac{1}{4}$ des Ausgangsmaterials), erhalten, als das Trimethylpuron mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt worden war. Daneben wurden andere krystallisirende Producte nicht erhalten.

1.3.7-Trimethylisopuron.

3 g reines Trimethylpuron wurden in 30 g auf 100° erwärmte 10-procentige Natronlauge eingetragen und 10 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde die wenig gelb gefärbte Flüssigkeit in Eis gekühlt und mit 50-procentiger Schwefelsäure neutralisirt. Beim Vermengen dieser Lösung mit dem doppelten Volumen Alkohol fällt reichlich Natriumsulfat aus, welches durch kurzes Erwärmen krystallinisch und filtrirbar wird. Das Filtrat wurde aus dem Wasserbad im Vacuum abdestillirt, der zurückbleibende, von Krystallen durchsetzte Syrup nochmals mit heissem Alkohol digerirt, wieder filtrirt und das Filtrat im Vacuum abdestillirt. Nun wurde der schwach gefärbte Syrup mit heissem Chloroform aufgenommen, von dem letzten Rest des Natriumsulfats filtrirt und der beim Verdunsten des Chloroforms bleibende Syrup durch Verreiben mit Aceton zum Erstarren gebracht. So wurden 2.6 g krystallinische Substanz gewonnen, welche bei 164—166° schmolz, dabei aber eine trübe Flüssigkeit lieferte. Die Substanz gab ausserdem mit Eisenchlorid kräftige Färbungen. Offenbar besteht dieses Product aus einem Gemenge von unveränderter und von umgelagerter Substanz. Eine Trennung der beiden gelingt, wenn man dasselbe mit der 10-fachen Menge Chloroform in der Kälte schüttelt, wobei das leichter lösliche Trimethylpuron vollständig in Lösung geht, während die in Chloroform weit schwerer lösliche Isoverbindung zum grösseren Theil zurückbleibt und nun einen höheren Schmelzpunkt (193—204°) zeigt. Durch Auflösen in siedendem Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms, bis Trübung eintritt, und Stehenlassen kann dieses Product umkrystallisirt werden und zeigt dann einen scharfen Schmelzpunkt. Die im

Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

0.1431 g Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.0996 g Sbst.: 24.2 ccm N (20°, 760 mm).

C₈H₁₄O₂N₄. Ber. C 48.48, H 7.07, N 28.28.

Gef. » 48.22, » 7.17, » 27.80.

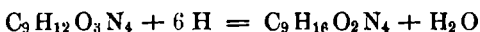
Das reine Trimethylisopuron schmilzt bei 211—212° (uncorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. Es ist in Chloroform sehr viel schwerer löslich als das Trimethylpuron, kommt aber aus dieser Lösung erst nach dem Abtreiben des Haupttheils des Chloroforms wieder heraus. Die wässrige Lösung der Substanz liefert eine kräftige Eisenchloridreaction derselben Färbung wie das Isopuron und entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort.

Reduction von Tetramethylharnsäure.

Die Tetramethylharnsäure löst sich in 50-procentiger Schwefelsäure leicht in so grosser Menge auf, dass sie in der Concentration 300 reducirt werden kann.

Versuche im geschlossenen Apparat.

1. Präparirte Bleikathode; Anfangsconcentration 100 g im Liter; 50-procentige Schwefelsäure; Stromconcentration 120 Ampère; Kathode 10 qdm pro Liter; Temperatur — 4° bis + 2°; anfängliche Stromausbeute 68 pCt.; Dauer 2½ Stunden; Wasserstoffverbrauch von 10 g Substanz 3395 ccm, während sich für die Reaction



2992 ccm errechnen.

2. Anfangsconcentration 300; Temperatur 5—9°, sonst wie bei 1: anfängliche Stromausbeute 70 pCt.; Dauer ca. 4 Stunden; Wasserstoffverbrauch 3270 ccm.

Tetramethylpuron.

24 g Tetramethylharnsäure wurden mit 50-procentiger Schwefelsäure (50 g H₂SO₄, 50 g Wasser) zu 80 ccm gelöst und mit 9.6 Ampère 6 Stunden in dem unter 1.3.7-Trimethylpuron erwähnten Apparat elektrolysirt. Die Temperatur wurde durch Kühlung der Kathode mit Kältemischung und der Anode mit fließender gekühlter Kochsalzlösung zwischen 0° und 10° gehalten. Die Reduktionsflüssigkeit färbte sich kurze Zeit nach Beginn der Elektrolyse rosa. Die Verarbeitung derselben geschah anfänglich genau wie beim Puron beschrieben; der beim Abdestilliren der schwefelsäurefreien Lösung bleibende, schwach gelbliche Syrup erstarrte beim Erkalten sofort krystallinisch. Die Masse (22 g) löste sich in Chloroform vollständig auf; die Chloroformlösung wurde stark eingeeengt und mit Essigester versetzt, wobei

innerhalb kurzer Zeit 6 g farbloser Substanz auskrystallisirten. Aus der Mutterlauge wurde nur noch wenig reines Tetramethylpuron erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz aus warmem Essigester umkrystallisirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1905 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1271 g Sbst.: 29.0 ccm N (13°, 746.5 mm).

C₉H₁₆O₂N₄. Ber. C 50.94, H 7.55, N 26.41.

Gef. » 51.04, » 7.41, » 26.46.

Das Tetramethylpuron schmilzt bei 170° zu einer klaren Flüssigkeit und destillirt bei höherer Temperatur unter geringer Zersetzung, wobei ein die Schleimhäute stark reizender Geruch auftritt. In Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich, ebenso in Aceton. Von Essigester sind in der Siedehitze etwa 15 Theile zur Lösung nöthig; beim Erkalten krystallisirt die Hälfte der Substanz wieder aus. In Aether ist der Körper unlöslich; aus der Acetonlösung wird er durch Aether in prächtigen Krystallen gefällt. Beim Erwärmen mit 50-procentiger Schwefelsäure entsteht eine tiefrothe Färbung, welche auch beim Kochen dieser Flüssigkeit beständig ist. Mit Eisenchlorid dagegen liefert das Tetramethylpuron keine Färbung. Seine wässrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganatlösung selbst nach dem Ansäuern in der Kälte nur sehr langsam und auch beim Kochen nicht sofort. Eine Chloroformlösung der Substanz wird durch trocknen Chlorwasserstoff ölig getrübt, aber die Menge des ausgeschiedenen Oels entspricht weitaus nicht der des gelösten Körpers. Bei einigem Stehen im geschlossenen Gefäß verschwindet die Trübung wieder, und wo Luftfeuchtigkeit Zutritt hat, tritt alsbald die eben erwähnte Rothfärbung ein.

Ebenso wie aus dem Trimethylpuron lässt sich aus der Tetramethylverbindung ein Pikrat herstellen, das aber nur schwer krystallisirt und daher nicht näher untersucht wurde.

Barytspaltung. Wird das Tetramethylpuron mit 10 Theilen krystallisirtem Barythydrat und 50 Theilen Wasser am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, so scheidet sich allmählich Baryumcarbonat ab. Nach 48-stündigem Kochen, während dessen der Zutritt atmosphärischer Kohlensäure sorgfältigst ausgeschlossen war, betrug die Menge des abgeschiedenen Baryumcarbonats 1.7 Theile, während die Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure 1.8 Theile verlangen würde. Neben Kohlensäure werden flüchtige Aminbasen (wahrscheinlich Methylanin), dann aber auch nicht flüchtige, alkalisch reagirende Basen gebildet, welche noch nicht näher untersucht sind.

Versuch, das Tetramethylpuron umzulagern. 0.4 g Tetramethylpuron wurden genau nach der für die Umlagerung des Trimethylpurons gegebenen Vorschrift behandelt und die beim zweimaligen Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende weisse Krystall-

masse in 14 g kochendem Essigester gelöst, filtrirt und auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten 0.3 g rein weisses Tetramethylpuron vom Schmp. 169—170° aus, welches weder Eisenchloridreaction gab, noch Kaliumpermanganat direct entfärbte. Eisenchloridreaction war auch bei dem in Essigester gelöst bleibenden Theil nicht zu erkennen. Die Substanz war somit jedenfalls zum weitaus grössten Theil unverändert geblieben.

Auch bei dieser Arbeit hat mich in der Hauptsache Hr. Dr. Otto Schwab, bei ergänzenden Versuchen Hr. Dr. Kurt Boerner unterstützt, wofür ich beiden meinen besten Dank sage.

43. Albert Hesse: Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. V.

(Eingegangen am 1. Februar).

In der vierten Abhandlung über das ätherische Jasminblüthenöl¹⁾ theilte ich mit, dass die Studien über die Bildung und Veränderung des Riechstoffs der Jasminblüthe bei der Jasminernte des Jahres 1900 mit grösseren Mengen authentischen Materials fortgesetzt werden sollten. Die erschöpfende Untersuchung des bei dieser Ernte gewonnenen umfangreichen Materials²⁾ wird noch längere Zeit in Anspruch nehmen. Indem ich einen abschliessenden Bericht bis nach ruhiger Erledigung der Untersuchung verschiebe, theile ich von den bisher erhaltenen Resultaten diejenigen mit, welche eine Antwort auf einige bisher nicht ganz erledigte Fragen schon jetzt geben, und welche die von anderer Seite geäusserten Zweifel an der Echtheit des von mir untersuchten Materials zu widerlegen gestatten.

Vor einiger Zeit³⁾ haben Jeancard und Satie »analytische Studien über einige Jasminöle« veröffentlicht. In dieser Arbeit wollen die genannten Autoren beweisen, dass »nach ihrer Ansicht die mit Jasminpomaden vorgenommenen Untersuchungen falsch sein müssen«, weil nach ihrer Ermittlung in 1 kg Jasminpomade 0.05 g Benzoë, 0.250 g Orangenblüthenöl und 3.00 g Jasminöl vorhanden seien. Von anderen Forschern sei also ein Jasminöl untersucht worden, welches 11 pCt. Verunreinigungen (»de corps étrangers au Jasmin«) enthalten habe. Die genannten Chemiker haben »zur Vermeidung dieses Nachtheils«

¹⁾ Diese Berichte 33, 1585 [1900].

²⁾ Auch an dieser Stelle möge der Firma Pilar frères in Grasse und Cannes für die sorgsame Berücksichtigung aller Wünsche bei der Beschaffung des kostbaren Materials der Dank ausgesprochen werden.

³⁾ Bulletin de la société chimique [3] 23, 555; Chem. Centralblatt 1900 II, 262.