

161. H. Stoltzenberg: Ein Beitrag zur Kenntnis krystallwasserstoffsuperoxyd-haltiger Verbindungen.

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

Verbindungen mit Krystallwasserstoffsuperoxyd sind unbeständig und zerfallen nach einiger Zeit in den Träger, Wasser und Sauerstoff. Der die Krystalle umhüllende Wasserstoffsuperoxyd-Dampf unterliegt einer steten Aufspaltung. Da eine Verringerung des Dampfdruckes in den Krystallen zu beständigeren Körpern führen muß, versuchte ich, isomorphe Mischungen krystallwasserstoffsuperoxyd-haltiger Körper darzustellen. Bisher gelang es mir aber nicht, isomorphe wasserstoffsuperoxydhaltige Substanzen aufzufinden. Harnstoff und alkylierte Harnstoffe, die für sich isomorphe Gemische zu liefern schienen, gaben solche nicht auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Die Versuche führten zur Herstellung weiterer Krystallverbindungen: Harnstoff-Natriumchlorid + $\frac{1}{2}$ Mol. Wasserstoffsuperoxyd, 5 Biuret + 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd, Allantoinensäure + 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd und zu Betrachtungen über die Möglichkeit der Gewinnung von Wasserstoffsuperoxydverbindungen.

Es scheint, daß die Aminogruppe eine wesentliche Rolle bei der Anheftung des Wasserstoffsuperoxyd-Moleküls spielt. Werden im Harnstoff Wasserstoffatome alkyliert (Monomethyl-, *symm.* Dimethylharnstoff) oder acetyliert (Acetylharnstoff), so verschwindet die Fähigkeit zur Addition. Unter den Ureiden fand ich bei Parabansäure im Gegensatz zu Tanatars Angabe¹⁾ keine Wasserstoffsuperoxyd-Verbindung, bei Alloxan stets einen Gehalt von 2 %, bei Allantoin kein Wasserstoffsuperoxyd. Die Ursäure Allantoinensäure hingegen addierte drei Moleküle Wasserstoffsuperoxyd.

Experimenteller Teil.

1. Harnstoff-Natriumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{NaCl}, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_2$.

D. 6 g Harnstoff und 5.9 g Natriumchlorid wurden in 25 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 30 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei etwa 45° an der Luft eingedunstet. Zur Analyse wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst, schnell eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit einer $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlösung (log F 0.9864) titriert.

¹⁾ Ж. 40, 376 (C. 1908, II, 583).

0.2728 g Sbst. verbrauchten 19.38 ccm Thiosulfatlösung. — 0.3224 g Sbst. verbrauchten 21.45 ccm Thiosulfatlösung.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NaCl , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 11.14. Gef. H_2O_2 12.08, 11.65.

2. Biuret-Wasserstoffsuperoxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

D. 1.5 g Biuret wurden in Wasser durch Erwärmen gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Nach eintägigem Stehen war die Biuretverbindung fast völlig ausgefallen.

0.1201 g Sbst. verbrauchten 4.49 ccm Thiosulfatlösung. — 0.1455 g Sbst. verbrauchten 6.38 ccm Thiosulfatlösung.

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 6.60. Gef. H_2O_2 6.16, 7.22.

3. Alloxan-Wasserstoffsuperoxyd, $(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$.

D. 5 g Alloxan wurden in 30 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.1859 g Sbst. verbrauchten 2.3 ccm Thiosulfatlösung. — 0.2373 g Sbst. verbrauchten 3.7 ccm Thiosulfatlösung. — 0.0823 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm. — 0.1998 g Sbst. verbrauchten 3.3 ccm.

$(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4)_{10} + \text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 2.40. Gef. H_2O_2 2.04, 2.57, 2.40, 2.72.

4. Allantoinsäure-Wasserstoffsuperoxyd, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$.

D. 2 g Allantoinsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.3413 g Sbst. verbrauchten 74.62 ccm Thiosulfatlösung.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$. Ber. H_2O_2 36.70. Gef. H_2O_2 36.00.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0.6220 g Sbst. verbrauchten 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl , entspr. 20.77 % N. Ber. N 20.13.

162. Gerhard Grüttner und Erich Krause:
Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(\text{R}^1)_3\text{Pb}(\text{R}^2)_2$. 3. Mit-
teilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorg. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über die Darstellung gemischter Bleitetraalkyle vom Typus $(\text{R}^1)_3\text{PbR}^2$ aus Trialkyl-bleihalogeniden und Alkyl-magnesiumbalogeniden. Da nach unsern letzten Untersuchungen²⁾ auch die Dialkyl-bleidihalogenide leicht zugänglich sind,

¹⁾ B. 49, 1125 [1916].

²⁾ B. 49, 1415 [1916].