

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

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

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

Es scheint, daß die Aminogruppe eine wesentliche Rolle bei der Anheftung des Wasserstoffsperoxyd-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 Angabe<sup>1)</sup> keine Wasserstoffsperoxyd-Verbindung, bei Alloxan stets einen Gehalt von 2 %, bei Allantoin kein Wasserstoffsperoxyd. Die Ursäure Allantoinäsäure hingegen addierte drei Moleküle Wasserstoffsperoxyd.

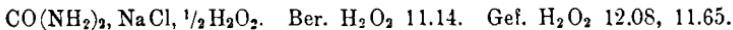
Experimenteller Teil.

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

D. 6 g Harnstoff und 5.9 g Natriumchlorid wurden in 25 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 30 g 30-proz. Wasserstoffsperoxydlösung 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  $\frac{1}{10}\text{-n}$ . Natriumthiosulfatlösung ( $\log F 0.9864$ ) titriert.

<sup>1)</sup> *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.



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

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

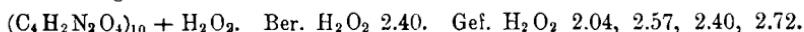
0.1201 g Sbst. verbrauchten 4.49 ccm Thiosulfatlösung. — 0.1455 g Sbst. verbrauchten 6.38 ccm Thiosulfatlösung.



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

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

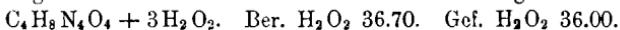
0.1859 g Sbst. verbrauchten 2.3 ccm Thiosulfatlösung. — 0.2373 g Sbst. verbrauchten 3.7 ccm Thiosulfatlösung. — 0.0823 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm. — 0.1998 g Sbst. verbrauchten 3.3 ccm.



4. Allantoinsäure-Wasserstoffsperoxyd,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2$ .

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

0.3413 g Sbst. verbrauchten 74.62 ccm Thiosulfatlösung.



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

162. **Gerhard Grüttner und Erich Krause:**

**Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus  $(\text{R}^1)_2\text{Pb}(\text{R}^2)_2$ . 3. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.**

[Aus dem Anorg. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]  
(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichteten wir über die Darstellung gemischter Bleitetraalkyle vom Typus  $(\text{R}^1)_2\text{PbR}^2$  aus Trialkyl-bleihalogeniden und Alkyl-magnesiumhalogeniden. Da nach unsrern letzten Untersuchungen<sup>2)</sup> auch die Dialkyl-bleidihalogenide leicht zugänglich sind,

<sup>1)</sup> B. 49, 1125 [1916].

<sup>2)</sup> B. 49, 1415 [1916].