

440. W. Madelung und L. Obermann:
Bis-[5-phenyl-2-pyrrol]-indigo.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1930.)

In einer vor einigen Jahren in diesen Berichten erschienenen Mitteilung haben Madelung und Wilhelmi¹⁾ die Konfiguration des Indigos zu bestimmen versucht. Sie gelangten zur Auffassung, daß Indigo in der *trans*-Form vorliegen sollte aus Betrachtungen über die Reaktionsfähigkeit der Carbonyl- und Iminogruppen, namentlich im Vergleich mit der entsprechenden Gruppen der Indigo-imine. Die Eigenschaften der Indigoide und ebenso die der Küpenfarbstoffe der Anthrachinon-Reihe, in denen die Atomgruppe $\text{HN}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ vorkommt, zwingt zur Annahme enger Beziehungen zwischen Imino- und Carbonylgruppe, die den Beziehungen zwischen Oxy- und Carbonylgruppe in der Atomgruppe $\text{HO}:\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ entspricht, wie sie z. B. in dem Oxy-anthrachinon vom Alizarin-Typus vorkommt. Es läßt sich aus alledem ableiten, daß solche Verbindungen schon für sich die Tendenz besitzen, eine komplex-ähnliche, durch die quasi-aromatische Ringstruktur begünstigte Nebenvalenz-Betätigung aufzunehmen:



und daß diese Tendenz durch Ersatz des Wasserstoffs durch Metall lediglich verstärkt wird. Es ist in diesem Zusammenhang bedeutungsvoll, daß es kürzlich R. Kuhn und H. Machemer²⁾ gelungen ist, die Metallverbindungen des Indigos, die vorher schon von K. Kunz und Mitarbeitern³⁾ erhalten, aber in anderer Weise gedeutet waren, als ganz analoge Innerkomplexe festzustellen, wodurch die von Madelung und Wilhelmi ausgesprochene Annahme eine weitere Bestätigung erhalten hat.

Irgendwelche farben-theoretischen Schlüsse, die dahin gingen, daß die weit im Roten liegende Absorption des Indigos mit solcher Komplex-Struktur etwas zu tun habe, haben Madelung und Wilhelmi nicht mit ihrer Annahme verknüpft, sondern im Gegenteil aus der ähnlichen Absorption der Indigo-imide, die nach der Reaktionsfähigkeit von Carbimido- und Iminogruppe und ihrer leichten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf einen voneinander verhältnismäßig unabhängigen Zustand dieser Gruppen schließen lassen, weiter geschlossen, daß die Farbe dieser Verbindungen weitgehend von solchen Beziehungen unabhängig sein müsse. Th. Posner⁴⁾ ist nun gerade aus farben-theoretischen Erwägungen heraus zu anderen Schlüssen gekommen. In einer sehr ausführlichen Erörterung des Konstitutions-Problems der Indigoide glaubt er, diese Farbstoffe als intramolekulare Chinhydrone auffassen zu können. Die nach seiner Annahme vorherrschende

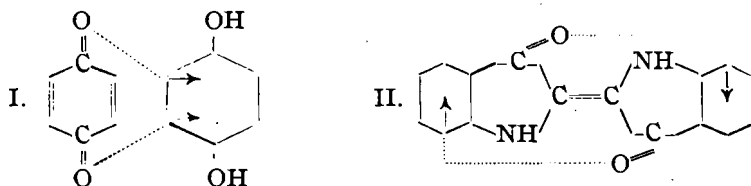
¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **34**, 487 [1921], B. **51**, 237 [1924]. Die gleiche Annahme einer *trans*-Konfiguration haben etwa gleichzeitig und unabhängig voneinander auch R. Scholl (nach Georgievics: Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von Farbstoffen, 1920) und R. Robinson, Journ. Soc. Dyers Colourists **37**, 77; C. **1921**, I 902, ausgesprochen.

²⁾ B. **61**, 118 [1928].

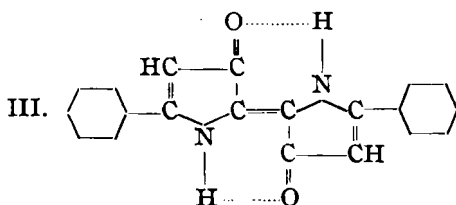
³⁾ K. Kunz, B. **55**, 3688 [1922]; K. Kunz u. O. Günther, B. **56**, 2027 [1923]; K. Kunz u. W. Stühlinger, B. **58**, 1860 [1925]; K. Kunz u. A. J. Kress, B. **60**, 367 [1927].

⁴⁾ B. **59**, 1809 [1926].

Nebenvalenz-Betätigung soll zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und je einem aromatischen Kern stattfinden, wobei die am Benzolkern haftende Iminogruppe diesen für eine Nebenvalenz-Betätigung nur geeignet machen soll. Diese chinhydron-ähnliche Formulierung soll ebenfalls der Stabilisierung und der *trans*-Form des Indigos Rechnung tragen. Sie findet ihren Ausdruck in den Formeln I und II für Chinhydron und Indigo.



Wären diese Schlüsse Posners richtig, so sollte die Farbstoff-Natur der Indigoide davon abhängig sein, daß mit ihren heterocyclischen Ringen carbocyclische derart kondensiert sind, daß die Iminogruppen ihnen als unmittelbare Liganden angehören. Man hätte demgegenüber auf dem von Friedländer und Kielbasinski⁵⁾ dargestellten Bis-[5-phenyl-2-thiophen]-indigo hinweisen können, bei dem diese Bedingung nicht erfüllt ist, und der doch nach den Angaben der Darsteller in Farbe und Eigenschaften dem normalen Thionaphthen-indigo sehr ähnlich ist. Immerhin erschien es wünschenswert, die Frage des Verhältnisses eines Pyrrol-indigos zum normalen Indol-indigo näher zu prüfen, und wir haben daher die Synthese des entsprechenden Bis-[phenyl-pyrrol]-indigos (III) durchgeführt⁶⁾.



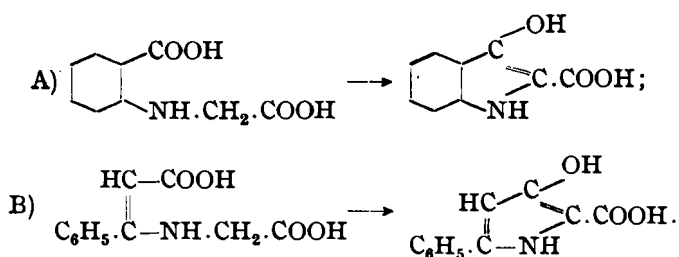
Synthese des Bis-[5-phenyl-2-pyrrol]-indigos.

Für die Synthese dieses Indigos schien es der gegebene Weg zu sein, zunächst ein phenyl-substituiertes Oxy-3-pyrrol darzustellen, dem wir in der Folge in Analogie zum Indoxyl den Trivialnamen Phenyl-pyrroxyl geben werden. Es konnte dann erwartet werden, daß ein solches Pyrroxyl durch Einwirkung geeigneter Oxydationsmittel leicht in den entsprechenden Indigo übergeführt werde. So wie bekanntlich Indoxylsäure durch innere Kondensation aus Phenyl-glycin-carbonsäure erhalten wird (A),

⁵⁾ B. 45, 3389 [1912].

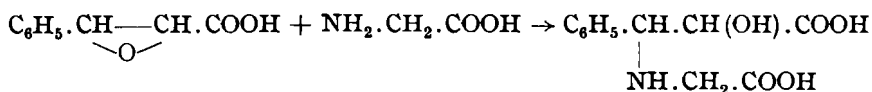
⁶⁾ Die Verbindung steht auch in naher Beziehung zu der von Benary u. Silbermann, B. 46, 1364 [1913], dargestellten Verbindung 5,5'-Dimethyl-bis-pyrrol-(2,2')-indigo-dicarbonsäure-(4,4')-ester, die als aus ziegelroten Nadelchen bestehend beschrieben wird.

sollte eine Pyrroxyl-carbonsäure aus einer Dicarbonsäure entstehen, die an Stelle der Phenylengruppe jener Verbindung eine Äthylengruppe enthält (B):



Eine solche ungesättigte Dicarbonsäure konnten wir zwar nicht darstellen, wohl aber eine noch 1 Äquiv. Wasser enthaltende gesättigte, von der erwartet werden konnte, daß sie unter Herausspaltung von 2 Äquiv. Wasser zur gesuchten Pyrroxyl-carbonsäure und über diese hinweg zum Pyrroxyl und zum Pyrrol-indigo führen werde. Tatsächlich hatte diese Überlegung bei der α -Oxy- β -[carboxymethyl-amino]-hydrozimtsäure Erfolg, indem für die Darstellung von Indoxyl-carbonsäure bekannte Kondensations-Methoden sich auch als für sie anwendbar erwiesen.

Die genannte Säure stellten wir uns dar durch Anlagerung von Glykokoll an Phenyl-glycidsäure, genauer durch Vereinigung von Glykokoll-kalium mit phenyl-glycidsaurem Kalium, wobei also das Dikaliumsalz der genannten Säure in recht glatter Reaktion entsteht. Diese ist analog der bekannten Reaktion der Anlagerung von Ammoniak an Glycidsäure und Phenyl-glycidsäure. Erlenmeyer⁷⁾ hat bewiesen, daß hierbei der Oxidoring in der Weise geöffnet wird, daß die Aminogruppe in die β -Stellung zur Carboxylgruppe tritt:



Versuche, die Heumannsche Reaktion auf diese Verbindung zu übertragen, hatten nur einen Teilerfolg insofern, als tatsächlich aus dem Produkt der Kalischmelze eine sehr kleine, als solche nicht isolierte Menge einer Säure entsteht, die beim Erhitzen mit Wasser ein Öl sich bilden läßt, das als das gesuchte Pyrroxyl angesprochen werden muß, denn beim Behandeln mit Eisenchlorid und Wasser wurde eine kleine Menge des entsprechenden Pyrrol-indigos erhalten. Als Darstellungs-Methode ist die Kalischmelze aber nicht brauchbar, da weitaus der größte Teil der angewandten Dicarbonsäure vollkommen zerstört wird, so daß nur Benzoesäure zurückgewonnen werden konnte.

Einen ähnlichen Teilerfolg brachte der Versuch, durch Hitze-Zersetzung des Calciumsalzes der Dicarbonsäure einen Ringschluß zu erzielen, der hier gleich zum gewünschten Pyrroxyl führen mußte. Von dem an sich geringfügigen Destillationsprodukt, das zum größten Teil einen stickstoff-freien, nicht näher untersuchten, festen Körper enthielt, bestand ein Teil zweifellos wieder aus dem gesuchten Pyrroxyl, das in den Indigo

⁷⁾ B. 13, 1077 [1880]; A. 271, 155 [1892].

übergeführt wurde. Es gelang aber auch hier, trotz verschiedener Modifikationen in der Ausführung der Calciumsalz-Destillation, nicht, ein ergiebiges Verfahren auszuarbeiten, auch nicht bei Ersatz des Calciumsalzes durch das Thoriumsalz, das nach den Angaben Ruzickas für die Darstellung cyclischer Ketone geeigneter sein soll.

Dagegen erwies sich Essigsäure-anhydrid als geeignetes Kondensationsmittel, um den Ringschluß zu erzielen. Die hierbei erfolgende Bildung einer *N*-Acetyl-pyrroxyl-carbonsäure ist analog der von Vorländer⁸⁾ beobachteten Bildung von *N*-Acetyl-indoxyl-carbonsäure bzw. *N*-Acetyl-indoxyl bei Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Phenyl-glycin-carbonsäure, und ebenso ist die weitere Bildung des Bis-[phenyl-pyrrol]-indigos über die des acetylierten Phenyl-pyrroxyls hinweg, das nach Verseifung und Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure den Farbstoff entstehen läßt, bekannten Bildungsweisen des Indigblaus analog.

Aus den im experimentellen Teil näher beschriebenen Eigenschaften unseres Pyrrol-indigos geht wohl unzweideutig hervor, daß die von Posner versuchte „farben-theoretische“ Konstitutions-Bestimmung des Indigos irrig ist. Dieselbe kann aber als typisch für eine weitverbreitete Betrachtungsweise bei der Erörterung der Konstitution farbiger Verbindungen bezeichnet werden. Daß sie dem Stande der heutigen Erkenntnis nicht mehr entspricht und für die Beurteilung der Konstitution farbiger Verbindungen ganz andere Gesichtspunkte und andere Ausdrucksmittel und Symbole zur Kennzeichnung der Konstitution herangezogen werden müssen, soll in einer weiteren Mittheilung des einen von uns an anderer Stelle gezeigt werden.

Beschreibung der Versuche.

α -Oxy- β -[carboxymethyl-amino]-hydrozimtsäure.

Zur Darstellung von Phenyl-glycidsäure in Form ihres Kaliumsalzes diente die Vorschrift des Dtsch. Reichs-Pat. 107 228, zu der des Glykokolls die Vorschrift von Kraut⁹⁾.

Die Lösungen von 202 g phenyl-glycidsaurem Kalium (1 Mol.) in 800 ccm lauwarmem Wasser, 75 g Glykokoll (1 Mol.) in 150 ccm Wasser und 70 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Wasser werden vereinigt und auf dem Wasserbade auf etwa 400 ccm eingengt. Die sich nach dem Erkalten der Lösung bald ausscheidenden Krystalle werden abgenutscht und aus der doppelten Menge siedenden Methanols umkrystallisiert. Man erhält das neutrale Kaliumsalz in Form schöner Krystallnadeln vom Schmp. 96°. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

0.1276 g Sbst.: 0.1667 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 735.5 mm).

C₁₁H₁₁NO₅K₂ + 3 H₂O. Ber. C 35.77, H 4.60, N 3.78. Gef. C 35.63, H 4.50, N 4.10.

Beim Aukrystallisieren aus etwa der 5-fachen Menge Wasser gewinnt man statt des Trihydrats ein Tetrahydrat vom Schmp. 86°.

0.1273 g Sbst.: 0.1585 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 5.4 ccm N (24°, 752 mm). — 0.1818 g Sbst.: 0.0815 g K₂SO₄.

C₁₁H₁₁NO₅K₂ + 4 H₂O. Ber. C 34.10, H 4.91, N 3.61, K 20.15.
Gef. „ 33.96, „ 4.97, „ 3.86, „ 20.11.

⁸⁾ B. 35, 1687 [1902].

⁹⁾ A. 266, 295.

Durch doppelte Umsetzung mit Bleiacetat wurde das fast unlösliche Bleisalz, mit Calciumchlorid das schwerlösliche Calciumsalz dargestellt, die auch leicht wasserfrei erhalten werden können, während das Kaliumsalz sein Krystallwasser hartnäckig festhält. Beim Überhitzen des Salzes entwickelt sich ein sehr charakteristischer Geruch seines Zersetzungsprodukts.

Die freie Säure wurde durch Umsetzung des in Wasser suspendierten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, krystallisiert aber auch reichlich direkt aus der Lösung des Kaliumsalzes in der doppelten Menge siedenden Eisessigs aus. Die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmilzt bei 235°.

0.1352 g Sbst.: 0.2750 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 732.5 mm).

C₁₁H₁₃NO₅. Ber. C 55.23, H 5.44, N 5.86. Gef. C 55.47, H 5.62, N 5.86.

5-Phenyl-1-acetyl-3-oxy-pyrrol-carbonsäure-(2) (Phenyl-acetyl-pyrroxylsäure).

10 g des Kaliumsalzes obiger Säure werden in einer Portion in 100 ccm siedend heißes Essigsäure-anhydrid eingetragen. Wegen des starken Schäumens muß das Gefäß mindestens das 10-fache Fassungsvermögen haben. Nach 2½ Min. wird durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes in kaltes Wasser die Temperatur auf 30° herabgedrückt und die gelbe Farbe annehmende Lösung in ½ l kaltes Wasser gegossen, das sich am besten in einer verschließbaren Flasche befindet. Beim Schütteln des Gefäßes scheiden sich alsbald farblose bis rötlich gefärbte Krystalle aus. Die Lösung selber wird durch Einwirkung des Luft-Sauerstoffs schnell rot. Nach etwa ½ stdg. Stehen und völliger Zersetzung des Essigsäure-anhydrids kann abgesaugt werden. Es empfiehlt sich nicht, mit größeren Mengen zu arbeiten, und für die Darstellung einer größeren Menge ist es besser, die Operation mehrfach zu wiederholen. Die gesammelten Krystalle lassen sich von anhaftenden schmierigen Beimengungen durch Waschen mit Methanol befreien. Zur weiteren Reinigung wird mit Absorptionskohle in der 30-fachen Menge Benzol gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmp. 150° aus. Die Ausbeute beträgt 20% des Ausgangsmaterials oder 33% d. Th. Die Säure ist schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, mäßig löslich in heißem Benzol; zur Lösung in siedend heißem Wasser ist nahezu die 150-fache Menge nötig.

0.2190 g Sbst.: 0.5087 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1593 g Sbst.: 8.0 ccm N (24°, 744.5 mm).

C₁₃H₁₁O₄N. Ber. C 63.67, H 4.50, N 5.71. Gef. C 63.35, H 4.68, N 5.54.

5-Phenyl-1-acetyl-3-oxy-pyrrol (Phenyl-acetyl-pyrroxy).

Die Lösung von 10 g obiger Säure in 1½ l Wasser wird unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Verdrängung der Luft 4 Stdn. gekocht, dann von ausgeschiedenem Harz abfiltriert und unter weiterem Einleiten erkalten gelassen. Die sich ausscheidenden Krystalle (3.3 g = 38% d. Th.) werden nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator in der 5-fachen Menge Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers oder schneller durch Zusatz der doppelten Menge Petroläther erhält man ziemlich reine Krystalle. Für die Analysen wurde aus Petroläther nach Kochen mit etwas Absorptionskohle umkrystallisiert. Schmp. 88°. Die zunächst farblosen Krystalle werden in

Berührung mit Luft allmählich rötlich. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht, in kaltem Petroläther und Wasser schwer löslich.

0.1858 g Sbst.: 0.4878 g CO₂, 0.0926 g H₂O. — 0.1645 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 764.5 mm).

C₁₈H₁₁O₂N. Ber. C 71.64, H 5.47, N 6.97. Gef. C 71.60, H 5.58, N 6.76.

Aus dem harzigen Rückstand konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol ein Teil des unveränderten Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden; ebenso erwies sich ein kleiner, in Äther unlöslicher Teil der ausgeschiedenen Krystalle als unverändertes Ausgangsmaterial.

Phenyl-5-diacetyl-1.3-oxy-3-pyrrol (Phenyl-diacetyl-pyrroxyl).

Die Lösung von 2 g Phenyl-acetyl-pyrroxyl in 20 ccm Essigsäure-anhydrid wird mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, worauf unter Erwärmung und Auftreten violetter Farbe Reaktion eintritt. Das Essigsäure-anhydrid wird alsdann mit der 10-fachen Menge Wasser zersetzt und nach einigen Stunden das ausgeschiedene Produkt aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält blaßrot gefärbte, derbe Krystalle vom Schmp. 181°. Die Ausbeute beträgt 0.8 g = 33 % der Theorie.

0.1520 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.14, H 5.35. Gef. C 69.44, H 5.64.

Die gleiche Verbindung wurde, wenn auch nur in kleiner Menge, bei 2-stdg. Erhitzen der Oxy-[carboxymethyl-amino]-hydrozimtsäure mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid erhalten. Der größte Teil der Substanz wird bei solcher Behandlung in ein rotes Harz umgewandelt.

Bis-[phenyl-5-pyrrol]-2.2'-indigo.

Zu der Lösung der durch 4-stdg. Kochen von seiner Carboxylgruppe befreiten Phenyl-acetyl-pyrroxylsäure (siehe oben unter Phenyl-acetyl-pyrroxyl) wird nach dem Erkalten der dritte Teil konz. Salzsäure und Eisenchlorid-Lösung zugesetzt. Die alsbald eintretende Farbstoff-Bildung nimmt zu ihrer Vervollständigung längere Zeit in Anspruch. Der nach 24 Stdn. abfiltrierte Farbstoff entspricht 80 % d. Th. Zur Reinigung wird der Farbstoff mit Benzol behandelt und aus Pyridin umkrystallisiert. Man erhält braunviolette Nadeln, die etwas über 300° unter Entwicklung eines roten Dampfes schmelzen. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte nahezu unlöslich, etwas löslich in heißem Benzol und Eisessig, reichlich in heißem Pyridin.

0.1332 g Sbst.: 0.3718 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1672 g Sbst.: 13.6 ccm N (22.5°, 741 mm).

C₂₆H₁₄O₂N₂. Ber. C 76.40, H 4.49, N 8.92. Gef. C 76.13, H 4.79, N 8.93.

Die intensiv rote Farbe einer Lösung, z. B. in Eisessig, schlägt auf Zusatz von Mineralsäure in ein reines Blau um. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit orangegelber Farbe, während Indigo sich mit olivgelber Farbe löst. Eine zum Vergleich mit gewöhnlichem Indigo vorgenommene Absorptions-Bestimmung ergab:

	Bis-indol-indigo	Bis-[phenyl-pyrrol]-indigo
10 ⁻⁵ -molar. Lösg. in Pyridin	580—600 μμ	Auslöschg. unterh. 560 μμ schwach. Aufhellg. bei
		480—500 μμ
4 × 10 ⁻⁵ -molar. Lösg. in 50-proz. H ₂ SO ₄	590—640 μμ	580—620 μμ
Acetylderiv.: 2-10 ⁻⁵ -molar. Lösg. in Eisessig.	530—550 μμ	540—560 μμ

Mit komplexbildenden Metallchloriden, wie Zinn- und Titanchlorid, entstehen, ähnlich wie mit Indol-indigo, verschiedenfarbige Metallkomplexe, so in benzolischer Lösung mit Zinnchlorid ein blauer, mit Titanchlorid ein braungelber, die in Lösung bleiben, während mit trockenem Chlorwasserstoff ein blaues Hydrochlorid ausfällt. Die Bildung der Silber- und Kupferverbindungen durch Einwirkung der entsprechenden Acetate auf die Lösung des Farbstoffes in Pyridin entspricht vollkommen dem von Kuhn und Machemer¹⁰⁾ beschriebenen Verhalten des Indigos¹¹⁾.

Die mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung erhaltene Küpe zeigte nur geringe Affinität zur Baumwollfaser, die beim Verhängen nur eine ganz schwach violettstichig rote Ausfärbung ergab. Dieses Verhalten entspricht dem gleichen Befund Friedländers für den analogen Bis-phenyl-thiophen-indigo.

Bis-[phenyl-5-acetyl-1-pyrrol]-2,2'-indigo.

Zu 2 g in 20 ccm Pyridin gelöstem Farbstoff werden tropfenweise ca. 12 ccm Essigsäure-anhydrid zugegeben und nach 1 Stde. eine weitere Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Acetyl-Derivat durch Eingießen der Lösung in eine reichliche Menge verd. Salzsäure zur Ausscheidung gebracht und das nach einigen Stunden abgesaugte und getrocknete Produkt aus der 30-fachen Menge Benzol umkrystallisiert. Man erhält braunrote Prismen vom Schmp. 220°. Die Verbindung ist in Eisessig und Benzol mit intensiv roter Farbe löslich (Absorptionsmessung s. oben). Basische Eigenschaften und Fähigkeit zur Bildung von Metallverbindungen zeigt die Substanz im Gegensatz zum nicht acetylierten Farbstoff nicht mehr, und sie entspricht auch sonst in allen Eigenschaften dem gewöhnlichen Diacetyl-indigo.

0.1758 g Sbst.: 0.4674 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₄N₂. Ber. C 72.33, H 4.56. Gef. C 72.50, H 4.87.

441. Heinrich Biltz und Heinz Pardon: Darstellung von 1.3.9- und 3.7.9-Trimethyl-harnsäure.

(Eingegangen am 23. Oktober 1930.)

Die beiden Trimethyl-harnsäuren mit Methylen in Stellung 1.3.9 und 3.7.9 waren bisher nur auf unbequemem und umständlichem Wege herzustellen. Wir brauchten für eine systematische Untersuchung der methylierten Harnsäuren etwas größere Mengen von ihnen und kamen auf folgendem Wege zum Ziele.

3.7.9-Trimethyl-harnsäure.

Die 3.7.9-Trimethyl-harnsäure wurde bisher aus 3.7-Dimethyl-harnsäure durch Erhitzen ihres Bleisalzes mit Methyljodid auf 160–170° bereitet und durch Verkochen der wäßrigen Lösung ihres Ammoniumsalzes gereinigt, wobei sie sich ihrer sehr geringen Acidität wegen¹⁾ ausschied,

¹⁰⁾ B. 61, 1181 [1928].

¹¹⁾ Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. H. Machemer.

¹⁾ H. Biltz, Li. Herrmann-Klemm, B. 54, 1676 [1921].