

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

339. Band.

---

Mittheilungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium  
der Technischen Hochschule zu Hannover.

---

## I. Ueber Condensationsproducte aus Glycoluril und Formaldehyd;

von *Robert Behrend, Eberhard Meyer*<sup>1)</sup> und  
*Franz Rusche.*

---

Gelegentlich synthetischer Versuche, welche nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben, wurde Glycoluril mit Formaldehyd zur Reaction gebracht. Die dabei erhaltenen Condensationsproducte sollen im Folgenden beschrieben werden.

Erhitzt man die Reagentien in salzsaurer Lösung, so erhält man je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Producte. Das eine (Product I) besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}N_{12}O_6$ ; es ist aus drei Mol. Glycoluril und vier Mol. Formaldehyd entstanden.



Die zweite Verbindung (Product II) gewinnt man bei Anwendung eines Ueberschusses von Formaldehyd; das Verhältniss, in welchem sich Glycoluril mit Formaldehyd verbinden, ist 1:2 Mol. Da dieselbe Verbindung auch bei weiterer Condensation des Productes I mit Formaldehyd entsteht, so müssen

---

<sup>1)</sup> Vergl. Dissert. Heidelberg 1904.

an seiner Bildung mindestens drei Mol. Glycoluril betheilig  
 ligt sein.



Äusserlich sind die beiden Körper nicht zu unterscheiden; beide sind weisse, amorphe, stärkeähnliche, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien kaum lösliche Körper, welche grosse Mengen Wasser hygroscopisch aufnehmen, ohne die Eigenschaft stäubender Pulver zu verlieren. In kalten, concentrirten Säuren quellen sie zunächst gallertartig auf und gehen dann in Lösung; durch Wasser werden sie unverändert gefällt.

Concentrirte Salpetersäure wirkt in der Wärme oxydirend und nitrirend; aus der Lösung fällt Wasser amorphe Pulver, welche sich äusserlich von den Ausgangsmaterialien nicht unterscheiden, aber im Gegensatze zu jenen in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe löslich sind und aus dieser Lösung beim Ansäuern gefällt werden. Sie stellen Gemische verschiedener Stoffe dar, welche nicht getrennt werden konnten.

Einen charakteristischen Unterschied zeigen die beiden Condensationsproducte beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. Das intermediäre Product I geht dabei vollständig in leicht in Wasser lösliche Verbindungen über, das Product II dagegen liefert einen schön krystallisirten, in Wasser äusserst schwer löslichen Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Der Körper löst sich in verdünnten Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt, vorausgesetzt, dass die Lösungen keine grossen Mengen von Salzen enthalten. Er besitzt nämlich eine bemerkenswerthe Fähigkeit, sich mit allen daraufhin untersuchten Salzen zu krystallisirten Doppelverbindungen zu vereinigen. Auch viele Farbstoffe vermag er vollständig aus ihren Lösungen abzuscheiden.

Die vielfachen Bemühungen, die Constitution dieses Körpers aufzuklären, blieben leider ergebnisslos, da er sich gegen alle Reagentien äusserst widerstandsfähig erwies und bei energischer

Einwirkung entweder unter Abspaltung des gesammten Stickstoffs als Ammoniak völlig zersetzt oder in unerquickliche, nicht trennbare Gemische verschiedener Verbindungen verwandelt wurde. Jedenfalls besitzt er trotz seiner krystallisirten Form noch ein hohes Molekulargewicht. Direct konnte dasselbe mangels eines geeigneten Lösungsmittels nicht bestimmt werden; doch wurden bei der Einwirkung heisser Permanganatlösung, welche doch wohl kaum condensirend wirken kann, wieder amorphe, stärkeähnliche Stoffe erhalten, welche den ursprünglichen Condensationsproducten aus Glycoluril und Formaldehyd bis auf ihre Löslichkeit in Alkalien ganz ähnlich waren. Die Bildung des Körpers aus dem Condensationsproducte II lässt sich gleichfalls nicht in einfacher Weise erklären.

Ueber die Constitution der ursprünglichen Condensationsproducte lässt sich nur die Vermuthung aussprechen, dass eine Anzahl von Glykolurilmolekeln durch Formaldehydreste unter Austritt von Imidwasserstoff mit dem Sauerstoff des Formaldehyds verankert werden, da es sich in einer grossen Anzahl von Fällen gezeigt hat, dass der Formaldehyd leicht in Amid- und Imidgruppen eingreift. Aus den physikalischen Eigenschaften lässt sich schliessen, dass sie hohe Molekulargewichte besitzen; eine genaue Bestimmung liessen diese Eigenschaften nicht zu.

## Experimenteller Theil.

### *Darstellung des Glycolurils.*

Das Glycoluril wurde nach der Vorschrift von Schiff<sup>2)</sup> aus Glyoxal und Harnstoff bereitet.



Das Glyoxal wurde nach der Methode von Ljubawin<sup>3)</sup> und Forcrand<sup>4)</sup> durch Oxydation von Paraldehyd mit Salpeter-

<sup>2)</sup> Diese Annalen **189**, 157.

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1366; **14**, 2685.

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. **41**, 242.

säure gewonnen. Zu beachten ist, dass das Kühlwasser stets höher stehe, als das Niveau der Oxydationsflüssigkeit in den Cylindern, da die Reaction leicht zu stürmisch wird, wenn auch nur die oberen Schichten zu warm werden. Verdünnt man nach Beendigung der Oxydation und erhitzt mit Harnstoff und Salzsäure, so erhält man nur wenig Glycoluril. Man neutralisirt daher entweder zunächst mit Calciumcarbonat und verwendet das Filtrat oder dampft ohne zu neutralisiren auf dem Wasserbade zum dicken Syrup und verdünnt mit Wasser. In beiden Fällen erhält man dieselben Ausbeuten an Glycoluril.

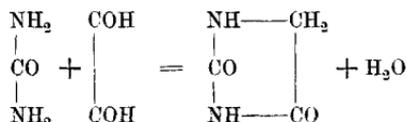
Zweckmässig wird man natürlich das unbequeme Neutralisiren umgehen. Man dampft also den Inhalt einer Reihe von Cylindern ein, verdünnt mit 150 ccm Wasser und 15 ccm 35 procentiger Salzsäure auf je 25 g Paraldehyd, setzt 12 g Harnstoff hinzu und kocht etwa fünf Minuten. Die Ausbeute an Glycoluril beträgt etwa 10 g aus 25 g Paraldehyd, d. i. circa 70 pC. der theoretischen auf angewandten Harnstoff berechnet. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, erhöht Vergrösserung der Menge des Harnstoffs die Ausbeute nicht; dagegen geht sie unverhältnissmässig stark zurück, wenn man weniger Harnstoff anwendet. Aus je 25 g Paraldehyd wurden erhalten bei Zusatz von

		Proc. d. theoretischen Ausbeute ber. auf Harnstoff	
6 g Harnstoff	0 g Glycoluril	=	0
8 g „	2,6 g „	=	27
10 g „	6,6 g „	=	56
12 g „	10,1 g „	=	71
13 g „	10,4 g „	=	73
14 g „	9,8 g „	=	69.

Da Glycoluril sich in verdünnter Salzsäure nur sehr wenig löst, kann die starke Abnahme der Ausbeuten nicht durch die Löslichkeit des Körpers erklärt werden. Man muss vielmehr annehmen, dass Glyoxal neben Glycoluril mit Harnstoff noch andere Condensationsproducte bildet, wenn weniger als zwei Mol.

Harnstoff auf ein Mol. Glyoxal treffen, und dass diese, einmal gebildet, durch überschüssigen Harnstoff nicht in Glycoluril übergeführt werden. Man muss daher von vornherein für einen grösseren Ueberschuss an Harnstoff sorgen. Zur Bildung von 10 g Glycoluril würden theoretisch etwa 8,5 g Harnstoff genügen, während practisch fast die anderhalbfache Menge nöthig ist, und aus der gleichen Glyoxalmenge bei Anwendung von 8,5 g Harnstoff nur etwa 30 pC. der berechneten Menge an Glycoluril entstehen.

Eine Untersuchung der vermutheten Nebenproducte war einmal für die Kenntniss der Glycolurildarstellung von Interesse, andererseits, weil möglicherweise Hydantoin, gebildet nach der Gleichung:



vorliegen konnte und somit die Auffindung einer bequemen Methode zur Darstellung dieses Körpers in Aussicht stand.

Die Untersuchung führte zur Auffindung der erwarteten Nebenproducte, Hydantoin war aber nicht darunter.

100 g Paraldehyd wurden in der beschriebenen Weise zu Glyoxal verarbeitet, dieses in heissem Wasser gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt, so dass 10 ccm der Glyoxallösung 10 g angewandtem Paraldehyd entsprachen. Um die Brauchbarkeit der Glyoxallösung zu controliren, wurden 10 ccm derselben in der beschriebenen Weise mit den entsprechenden Mengen Wasser (60 ccm), Salzsäure (6 ccm) und Harnstoff (5 g) heiss versetzt. Die Ausbeute betrug 4,07 g Glycoluril, entsprechend 10,17 g Glycoluril aus 25 g Paraldehyd, also dieselbe Menge wie früher. Nun wurden 10 ccm Glyoxallösung (= 10 g Paraldehyd) mit 50 ccm Wasser und 6 ccm concentrirter Salzsäure erhitzt und eine ungenügende Menge Harnstoff, etwa die Hälfte der sonst angewandten = 2,4 g, die in 10 ccm Wasser gelöst waren, dazu gegeben und noch fünf Minuten auf dem Wasser-

bade erhitzt. Nach 24 Stunden hatte sich nur eine ganz geringe Menge eines braunen, amorphen Pulvers abgeschieden, während die Glycolurilbildung immer sofort erfolgte; das Pulver wurde abfiltrirt und nochmals 2,4 g Harnstoff zu der Lösung gesetzt, und diese wieder fünf Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einem Tage hatten sich 1,35 g brauner, lackartiger Krusten abgeschieden, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen, aber nicht die Krystallform des Glycolurils zeigten, sondern wie erstarrte Oeltröpfchen aussahen. Nun gelang es, durch Modificirung der Versuchsbedingungen zwei Körper zu isoliren, die beide nicht krystallinisch waren, sondern unter dem Mikroskope wie erstarrte Oeltröpfchen aussahen, beim Erhitzen unter Wasser erst schmolzen und sich dann lösten. Im Gegensatze zum Glycoluril lösten sie sich in verdünnter kalter Kalilauge mit gelber bis brauner Farbe auf und konnten daraus wieder durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschieden werden.

10 ccm Glyoxallösung (= 10 g Paraldehyd) wurden mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und darin 2,4 g Harnstoff unter Kühlung gelöst. Nach längerem Stehen (ein bis zwei Tage) schieden sich 3,32 g eines amorphen, braungelben Körpers ab. Aus heissem Wasser liess er sich schlecht umkrystallisiren; er wurde darum ohne weitere Reinigung nach dem Absaugen und Waschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether lufttrocken analysirt.

- I. 0,2372 g gaben 0,2874 CO<sub>2</sub> und 0,1102 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1761 g „ 0,2146 CO<sub>2</sub> „ 0,0779 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1795 g „ 30,9 ccm feuchtes Stickgas bei 4° und 772 mm Druck.  
 IV. 0,1588 g gaben 27,5 ccm feuchtes Stickgas bei 5° und 766 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	33,47	33,05	33,22	—	—
H	4,61	4,97	4,96	—	—
N	21,36	—	—	21,48	21,35

Die Verbindung ist also aus drei Mol. Harnstoff und vier Mol. Glyoxal unter Austritt eines Mol. Wasser entstanden:



Um zu sehen, ob auch eine einheitliche Substanz vorlag, wurde ein Theil mit wenig Wasser ausgekocht, abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und bis zur Gewichtsconstanz an der Luft stehen gelassen. Die Analysen ergaben die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{11}$ , also  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Auskochen mit Wasser war ein Mol. Wasser wieder aufgenommen worden.

I. 0,1740 g gaben 0,2048  $\text{CO}_2$  und 0,0766  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1550 g „ 23,6 ccm feuchtes Stickgas bei  $11^\circ$  und 771 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{11}$	Gefunden	
		I.	II.
C	32,00	32,10	—
H	4,90	4,93	—
N	20,42	—	20,52

Ein Product von anderer Zusammensetzung wurde gewonnen, als nur wenig Salzsäure zur Condensation verwendet wurde. 10 ccm Glyoxallösung (= 10 g Paraldehyd) wurden mit fünf Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt und darin 2,4 g Harnstoff unter Kühlung gelöst. Nach einigen Tagen schied sich ein zäher, gelber Syrup ab, der nach und nach zu einem harten, festen Kuchen erstarrte; nach 14 tägigem Stehen wurde der fest im Becherglase haftende Kuchen durch Erwärmen oberflächlich erweicht, herausgenommen, mit Wasser flüchtig abgespült und dann in kochendem Wasser bis auf kleine Reste gelöst. Beim Erkalten schied sich ein bräunlich-gelbes Pulver ab, von ganz ähnlichem Aussehen (wie erstarrte Oeltröpfchen) und Verhalten (löst sich mit gelber Farbe in verdünnten Alkalilösungen) wie das oben beschriebene Condensationsproduct. Die Ausbeute betrug 2,37 g aus 10 ccm der Glyoxallösung. Nach dem Absaugen wurde der Körper mit Alkohol und Aether gewaschen und lufttrocken analysirt.

- I. 0,1980 g gaben 0,2310 CO<sub>2</sub> und 0,0958 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2078 g „ 0,2446 CO<sub>2</sub> „ 0,1024 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1842 g „ 36 ccm feuchtes Stickgas bei 13° und 748 mm Druck.  
 IV. 0,1712 g gaben 34 ccm feuchtes Stickgas bei 15° und 747 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32,05	31,82	32,10	—	—
H	4,86	5,58	5,48	—	—
N	22,50	—	—	22,69	22,86

Darnach hatten sich sechs Mol. Harnstoff und sieben Mol. Glyoxal unter Austritt eines Mol. Wasser vereinigt, wie folgende Gleichung zeigt:



Die Verbindung wurde nun noch ein zweites Mal aus kochendem Wasser umkrystallisirt und noch eine Stickstoffbestimmung zur Controle gemacht, die dasselbe Resultat ergab.

- 0,1544 g gaben 29,7 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 766 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	Gefunden
N	22,50	23,02

Von den beiden Condensationsproducten wurden noch je 0,8 g in 30 ccm kochendem Wasser gelöst, dazu 1 ccm concentrirte Salzsäure und 1 g Harnstoff gegeben und diese heisse Lösung fünf Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Glycoluril wurde dabei nicht gebildet; nach längerem Stehen schieden sich noch geringe Mengen lackartiger Krusten ab. Wenngleich bei dem Mangel charakteristischer physikalischer Constanten sich nicht mit absoluter Sicherheit entscheiden lässt, ob die beschriebenen Producte einheitliche Stoffe oder Gemenge darstellen, so steht doch fest, dass sich Harnstoff und Glyoxal im Verhältnis von 6 : 7 bis 8 Mol. zu Condensationsproducten vereinigen, welche durch mehr Harnstoff nicht in Glycoluril übergeführt werden können.

*Condensation von Glycoluril mit Formaldehyd.**Condensationsproduct I.*

Zur Darstellung des Condensationsproductes I,  $C_{16}H_{18}N_{12}O_6$ , verwendet man Glycoluril und Formaldehyd in den Molekulargewichten entsprechenden Mengen.

Zwei Gewichtstheile feingepulvertes Glycoluril, ein Gewichtstheil 40 procentige Formaldehydlösung, drei Gewichtstheile 35 procentige Salzsäure werden unter Umrühren über freier Flamme erhitzt. Sobald die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erstarrt, meist bevor noch alles Glycoluril gelöst ist, die ganze Masse zu einer weissen Gelatine, die noch warm aus dem Glase entfernt wird, da sie beim Erkalten so hart wird, dass sie sich zu Pulver zerreiben lässt. Dieses Pulver wird zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, dann mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Man erhält so ein weisses, von Salzsäure vollkommen freies stäubendes Pulver, welches aber noch so viel Feuchtigkeit enthält, dass sein Gewicht oft dasjenige der Ausgangsmaterialien beträchtlich übersteigt. Zur weiteren Reinigung behandelt man den Körper mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, in welcher er sich nach vorherigem Aufquellen löst und überschichtet die Lösung mit Wasser. Er scheidet sich dann in rundlichen, stärkeähnlichen Körnchen ab. An der Luft verändert die Substanz, je nach dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, ihr Gewicht sehr bedeutend und selbst beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure gelangt man nicht zu völlig constantem Gewicht; es kommen vielmehr noch Schwankungen von etwa 0,2 pC. des Gewichtes vor. Ueber Schwefelsäure getrocknet enthält die Substanz immer noch etwa ein Mol. Wasser, welches im Vacuum der Quecksilberluftpumpe neben Phosphorsäureanhydrid unter Eintritt völlig constanten Gewichtes entweicht.

Erwärmt man die exsiccatorrockne Substanz im Trockenschranke, so nimmt sie bei gleichbleibender Temperatur annähernd constantes Gewicht an, bei Erhöhung der Temperatur findet dann wieder Gewichtsabnahme statt, bis schliesslich bei

etwa 175° sichtbare Zersetzung eintritt. Enthält die Substanz noch viel hygroskopisches Wasser, so schmilzt sie bei schnellem Erhitzen über 100° zu einer Gelatine, welche dann zu einer harten, hornartigen Masse eintrocknet.

Zur Analyse dienten Präparate verschiedener Darstellung, welche im Vacuum über Schwefelsäure bis zur möglichsten Gewichtsconstanz getrocknet waren. Der 0,5—1,3 pC. betragende Aschengehalt wurde bei der Berechnung der Analysen in Abzug gebracht. Die Stickstoffbestimmungen wurden der Schwerverbrennlichkeit der Substanz wegen mit Bleichromat ausgeführt.

*Präparat I.* Aus Salzsäure umgefällt. Aschengehalt 0,8 pC.

- I. 0,2229 g gaben 0,3147 CO<sub>2</sub> und 0,0844 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2188 g „ 0,3079 CO<sub>2</sub> „ 0,0814 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1113 g „ 0,1579 CO<sub>2</sub> „ 0,0472 H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1272 g „ 34,8 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 768,5 mm Druck.  
 V. 0,1643 g gaben 44,9 ccm feuchtes Stickgas bei 11,5° und 765 mm Druck.

*Präparat II.* Aus Salzsäure umgefällt. Aschengehalt 1,3 pC.

- VI. 0,1900 g gaben 0,2761 CO<sub>2</sub> und 0,0771 H<sub>2</sub>O.  
 VII. 0,1586 g „ 0,2258 CO<sub>2</sub> „ 0,0622 H<sub>2</sub>O.  
 VIII. 0,2308 g „ 62,8 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 766 mm Druck.  
 IX. 0,2128 g gaben 57,6 ccm feuchtes Stickgas bei 8° und 769 mm Druck.

*Präparat III.* Rohproduct, nicht umgefällt. Aschengehalt 0,5 pC.

- X. 0,3556 g gaben 0,5035 CO<sub>2</sub> und 0,1300 H<sub>2</sub>O.  
 XI. 0,1400 g „ 40,0 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.  
 XII. 0,1486 g gaben 43,0 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 743 mm Druck.  
 XIII. 0,1690 g gaben 49,5 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 733 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden					
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>12</sub> O <sub>7</sub>		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	39,02	38,88	38,66	38,69	—	—	39,30
H	4,07	4,26	4,16	4,67	—	—	4,58
N	34,15	—	—	—	33,57	33,47	—

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_{12}O_7$	Gefunden						
		VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
C	39,02	39,31	—	—	38,88	—	—	—
H	4,07	4,40	—	—	4,08	—	—	—
N	34,15	—	33,47	33,74	—	34,14	34,27	34,17

0,3976 g des Präparates I verloren im Vacuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorsäureanhydrid 0,0251 g entspr. 6,36 pC.

0,4548 g des Präparates II verloren im Vacuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorsäureanhydrid 0,0324 g entspr. 7,43 pC.

1,5824 g des Präparates III verloren im Vacuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorsäureanhydrid 0,0245 g entspr. 1,55 pC.

Für ein Mol. Wasser berechnen sich 3,66 pC.; der gefundene Wassergehalt entsprach also bei Präparat I und II etwa zwei, bei Präparat III etwa  $\frac{1}{2}$  Mol.

Das Atomverhältniss Stickstoff zu Kohlenstoff ist bei

Präparat I = 3 : 4,05

Präparat II = 3 : 4,11

Präparat III = 3 : 3,98

im Mittel = 3 : 4,05.

Daraus ergibt sich als einfachstes Verhältniss, dass sich drei Mol. Glycoluril mit vier Mol. Formaldehyd condensirt haben, dabei können aber, wenn nur der Sauerstoff des Formaldehyds als Wasser austritt, nur vier Mol. Wasser abgespalten werden:



Die aus den Analysen berechnete Formel  $C_{16}H_{20}N_{12}O_7$  der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wird also in  $C_{16}H_{18}N_{12}O_6 + H_2O$  aufzulösen sein, und wenn die directen Wasserbestimmungen abweichende Resultate ergeben haben, so dürfte das bei der enormen Hygroskopicität nicht zu schwer ins Gewicht fallen. Erwähnt sei noch, dass das Präparat III, welches nur  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser abgab, beim Trocknen zu einer harten Masse zusammengebacken war.

#### *Condensationsproduct II, $C_{18}H_{18}N_{12}O_6$ .*

Zur Darstellung des Körpers  $C_{18}H_{18}N_{12}O_6$  verwendet man einen grösseren Ueberschuss von Formaldehyd, etwa drei Mol. auf ein Mol. Glycoluril.

Zwei Gewichtstheile gepulvertes Glycoluril wurden in einem Gemisch von 3—3 $\frac{1}{2}$  Theilen 40 procentiger Formaldehydlösung, zehn Theilen Wasser und sechs bis sieben Theilen 35 procentiger Salzsäure unter Umrühren über freier Flamme erhitzt. Das Glycoluril geht vollständig in Lösung und dann bildet sich an der Oberfläche eine durchsichtige Haut. Man giesst jetzt — beim Erkalten würde die ganze Menge gelatiniren — in etwa 100 Theile Wasser. Der sofort ausfallende weisse, amorphe Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeute an bei 100<sup>0</sup> getrockneter Substanz ist annähernd gleich der Menge des angewandten Glycolurils. Beim Trocknen verhält sich der Körper wie das Product I; zur Analyse wurde er im Vacuum der Quecksilberluftpumpe über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Ein geringer Aschengehalt, 0,16 pC., wurde bei der Berechnung vernachlässigt. Die Stickstoffbestimmungen mussten auch hier mit Bleichromat ausgeführt werden.

- I. 0,3415 g gaben 0,5351 CO<sub>2</sub> und 0,1255 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2584 g „ 0,4142 CO<sub>2</sub> „ 0,0944 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,2582 g „ 75 ccm feuchtes Stickgas bei 12,5<sup>0</sup> und 739 mm Druck.  
 IV. 0,3823 g gaben 112 ccm feuchtes Stickgas bei 13<sup>0</sup> und 733 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	43,36	42,73	42,65	—	—
H	3,61	4,08	4,06	—	—
N	33,73	—	—	33,93	33,91

Denselben Körper erhält man auch durch Behandlung des Condensationsproductes I mit überschüssigem Formaldehyd. Man löst fünf Gewichtstheile des Productes I in drei Theilen 40 procentiger Formaldehydlösung, 25 Theilen Wasser und 15 Theilen 35 procentiger Salzsäure unter Erhitzen auf, giesst in 400 Theile Wasser und verfährt im Uebrigen, wie oben angegeben. Die so erhaltene Substanz stimmt in allen Eigenschaften, besonders in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, mit dem Pro-

duct II überein. Gegen dieses Reagens verhalten sich die Producte I und II, die im Uebrigen ausser durch die Analyse kaum zu unterscheiden sind, in charakteristischer Weise verschieden.

*Darstellung des Körpers  $C_{10}H_{11}N_7O_4$ .*

Erwärmt man das Product I mit concentrirter Schwefelsäure, so quillt es zunächst zu einer Gelatine auf und löst sich dann unter Gasentwicklung und Auftreten von Formaldehydgeruch mit brauner Farbe auf. Nach einiger Zeit verdickt sich die Lösung zu einem Brei von sechsseitigen Blättchen. Erwärmt man nun, bis durch viel Wasser kein flockiger Niederschlag mehr erzeugt wird, so fällt Alkohol ein gelbliches, an der Luft schnell verschmierendes Product, welches sich in Wasser klar löst. Weder diese Lösung, noch die durch directes Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser erhaltene, geben beim Erhitzen eine Fällung.

Behandelt man das Condensationsproduct II in derselben Weise mit concentrirter Schwefelsäure — am besten 2,2 ccm auf 1 g Substanz — so beobachtet man zunächst dieselben Erscheinungen, wie oben beschrieben. Wenn Wasser keine oder nur sehr wenig flockige Substanz abscheidet, lässt man den Krystallbrei abkühlen und giesst ihn unter gutem Umrühren in eisgekühltes Wasser (22 ccm auf 1 g Substanz). Ein etwa entstehender geringer flockiger Niederschlag wird schnell abfiltrirt und die Lösung nunmehr zum Sieden erhitzt, wobei ein schwerer Niederschlag von weissen bis gelblichen sechsseitig prismatischen Kryställchen, zuweilen auch von feinen Nadelchen entsteht. Die Ausbeute beträgt 40—70 pC. vom Gewichte des Ausgangsmaterials. Die günstigste Temperatur des Erhitzens ist 110° bis 120°. Bei höherer Temperatur wird zuviel Substanz zersetzt, bei niedrigerer verläuft die Reaction zu langsam.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab die Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}N_7O_4 + 2H_2O$ . Bei 100° entweichen zwei Mol. Wasser; dieselben werden an der Luft schnell wieder aufgenommen.

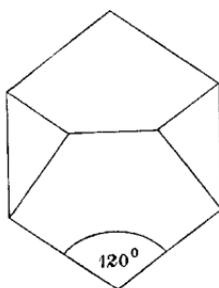
14 *Behrend, Meyer u. Rusche, Ueber Condensationsproducte*

- I. 0,2141 g gaben 0,2899 CO<sub>2</sub> und 0,0862 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1717 g „ 0,2292 CO<sub>2</sub> „ 0,0678 H<sub>2</sub>O.  
 III. 0,1522 g „ 0,2042 CO<sub>2</sub> „ 0,0640 H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0,1545 g „ 39,5 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 752,5 mm Druck.  
 V. 0,1546 g gaben 39,2 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 752,5 mm Druck.  
 VI. 1,0290 g verloren bei 100° 0,1273 g und nahmen wieder auf 0,1131 g.  
 VII. 1,5202 g verloren bei 100° 0,1584 g und nahmen wieder auf 0,1362 g.  
 VIII. 1,1892 g verloren bei 100° 0,1273 g und nahmen wieder auf 0,1283 g.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>7</sub> O <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	Gefunden							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	36,47	36,92	36,40	36,66	—	—	—	—	—
H	4,56	4,47	4,39	4,73	—	—	—	—	—
N	29,74	—	—	—	30,21	29,95	—	—	—
2H <sub>2</sub> O	10,94	—	—	—	—	—	12,37	10,42	10,70
							Wiederaufnahme	10,99	8,96 10,79

Die Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>7</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O ist in kaltem und heissem Wasser fast gar nicht, in kalten und heissen verdünnten Säuren, kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak nur wenig löslich. Concentrirte Säuren lösen sie dagegen schon in der Kälte auf; Wasser fällt den Körper aus diesen Lösungen wieder in seiner früheren krystallinischen Form. Zuweilen tritt die Fällung erst beim Erhitzen ein. Kalilauge und Natronlauge lösen ihn leicht auf. Säuren fällen aus der Lösung die unveränderte Substanz, falls nicht zu viel Alkalisalz vorhanden ist. Die Krystallform des Ausgangsmaterials liess sich nicht mit Sicherheit feststellen, da die Krystalle zu winzig waren. Nur einmal wurden aus verdünnter Salzsäure einiger-massen messbare Nadeln erhalten, bei denen durch krystallographische Untersuchungen folgende Thatsachen festgestellt werden konnten. Nebenstehende Zeichnung zeigt einen dieser Krystalle von oben gesehen. Es sind von sechs Flächen umgrenzte Säulen. Auf allen diesen sechs Flächen ist die Auslöschung parallel und

senkrecht der Längsaxe. In Richtung der Längsachse liess sich nicht durchblicken, da die Krystalle zu undurchsichtig waren; deshalb konnte auch die Auslöschung auf der unten gezeichneten Fläche, die eigentlich einen monoklinen Habitus hat, nicht bestimmt werden. Doch konnte der stumpfe Winkel, unter dem die Längsflächen zusammenstossen, gemessen werden; er beträgt  $120^{\circ}$ , was wieder für das hexagonale System sprechen würde. Ferner konnte noch festgestellt werden, dass die Längsaxe die Richtung der kleinsten optischen Elastizität ist.



Die Beständigkeit des Körpers gegen concentrirte Salpetersäure geht aus folgenden Versuchen hervor. Eine Probe wurde mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) zwei Mal bis zur Trockne eingedampft, dann nochmals mit concentrirter Salpetersäure aufgenommen, damit gekocht und dann durch Zusatz von heissem Wasser gefällt. Die Krystalle wurden lufttrocken analysirt.

0,1576 g gaben 0,2125  $\text{CO}_2$  und 0,0683  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_8$	
C	36,47	36,77
H	4,56	4,86

Der Körper war also vollständig unverändert geblieben. Von einem Gemisch gleicher Mengen concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wurde er beim Erhitzen nicht angegriffen. Bei stärkerem Erhitzen dagegen trat eine plötzliche heftige Reaction und völlige Zersetzung ein. Auch

beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre konnte kein Abbauprodukt erhalten werden. Bei niederen Temperaturen ( $120^{\circ}$ ) bildete sich ein Additionsprodukt mit Salzsäure; bei  $150^{\circ}$  wurde ein Theil der Substanz unter Bildung von Chlorammon zerstört, das sich mit dem Rest von  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  zu einem Doppelsalz verband. Bei noch höherer Temperatur ( $180$ — $200^{\circ}$ ) wurde alles zerstört und der gesammte Stickstoff in Chlorammon übergeführt; aus 2 g Ausgangsmaterial entstanden 1,90 g Chlorammon, während die berechnete Menge 2,26 g beträgt.

Erhitzen der Substanz mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid sowohl am Rückflusskühler wie im zugeschmolzenen Rohre führten zu keinem Resultate. Bis  $150^{\circ}$  fand überhaupt keine Einwirkung statt; erst bei  $180$ — $200^{\circ}$  wurden Chlorirungsproducte erhalten, jedoch auch noch unverändertes Ausgangsmaterial. Die entstandenen Chlorverbindungen waren Gemenge von gelben bis braunen, amorphen Körpern, die auch durch eine weitere Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nicht krystallinisch und einheitlich erhalten werden konnten; zuweilen zeigten sich allerdings mit den amorphen Körpern noch krystallinische vermengt, die aber wohl meist unangegriffenes Ausgangsmaterial waren. Die Untersuchung dieser Verbindungen wurde deshalb aufgegeben.

Ebenso beständig wie gegen Salpetersäure, Salzsäure, Phosphorpentachlorid, erwies sich der Körper gegen andere Reagentien wie gegen Benzoylchlorid, gegen Reductionsmittel wie Jodwasserstoffsäure und Natriumamalgam, gegen Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat in der Kälte, sowie gegen Chromsäure und Brom. Es gelang schliesslich, durch eine heisse Kaliumpermanganatlösung auf den Körper einzuwirken, doch ohne befriedigendes Ergebniss. Wenn man ihn in Kalilauge löst und mit einer Kaliumpermanganatlösung (zwei Mol. Kaliumpermanganat auf ein Mol.  $C_{10}H_{15}N_7O_6$ ) bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt, bekommt man auf Zusatz von Säuren ein Gemenge von hochmolekularen, weissen, stärkeähnlichen

Verbindungen, die in Alkohol unlöslich, in Ammoniak und heissem Wasser theils leicht, theils schwerer löslich sind. Ein ganz ähnliches Product erhält man, wenn man nun nochmals mit zwei Mol. Kaliumpermanganat in der gleichen Weise oxydirt. Es gelang nicht, daraus ein einheitliches Product zu isoliren. Da eine weitere Behandlung mit concentrirter Salpetersäure auch nur Gemenge von krystallinischen und amorphen Verbindungen ergab, die nicht getrennt werden konnten, mussten diese Untersuchungen abgebrochen werden. Im Laufe dieser Versuche hatte sich eine ausserordentliche Fähigkeit der Substanz mit anorganischen Salzen Doppelverbindungen zu bilden herausgestellt, so dass eine Reihe solcher Doppelverbindungen dargestellt und untersucht wurden.

*Additionsproduct mit Kaliumpermanganat.*

Kaliumpermanganat greift in der Kälte, wie schon erwähnt, die Verbindung  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  nicht an, sondern giebt damit ein Doppelsalz, schöne rothe bis violette, stäbchenförmige Krystalle. Die Bildung dieses Doppelsalzes ist so charakteristisch für den Körper, dass diese Reaction immer zur Erkennung desselben benutzt wurde. Am besten stellt man diese Kaliumpermanganatreaction so an, dass man etwas Substanz auf einem Uhrgläschen in etwa zehnprocentiger Kalilauge löst und vorsichtig einen Tropfen verdünnter, etwa zehnprocentiger Kaliumpermanganatlösung zulaufen lässt. Dann scheidet sich an der Berührungsstelle das Additionsproduct in charakteristischen, mikroskopischen, rothen Stäbchen ab. Zur Darstellung grösserer Mengen suspendirt man das Ausgangsmaterial in etwas Wasser, setzt so lange Kalilauge zu, bis alles gelöst ist, und giesst, um von vornherein einen möglichst einheitlichen Körper zu erhalten, diese Lösung in eine überschüssige verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat. Man saugt nun den Niederschlag sofort auf der Saugpumpe ab, am besten mittelst eines Gooch'schen Tiegels und Asbestfilters, presst tüchtig ab und trocknet an der Luft. Auswaschen darf man den Niederschlag nicht,

höchstens mit ganz wenig Wasser decken, da er schon in der Kälte an reines Wasser etwas Kaliumpermanganat abgibt. Umkrystallisiren lässt sich dieses Additionsproduct auch nicht, da Wasser und verdünnte Säuren nicht lösen, sondern nur etwas Kaliumpermanganat aufnehmen und concentrirte Säuren beim Lösen zersetzend wirken. Bei längerem Stehen am Lichte und an der Luft, wie auch im Dunkeln und in geschlossenen Gefässen geht eine allmähliche Zersetzung vor sich; das Präparat färbt sich braun bis schwarz, jedenfalls in Folge von Braunsteinabscheidung. Trocknet man es im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure, so nimmt es allmählich an Gewicht ab bis zu annähernder Constanz; an der Luft ist es dann hygroskopisch und nimmt Wasser auf. Beim Trocknen im Trockenschranke zersetzt es sich unter Braunfärbung schon bei 70°. Die Ausbeute war immer etwa gleich dem Gewichte des Ausgangsmaterials. Auch aus der Lösung in starker Salpetersäure fällt Kaliumpermanganat das gleiche Product. Dass das ursprüngliche Ausgangsmaterial unversehrt darin enthalten ist, zeigte folgender Versuch. Eine Probe wurde in Wasser suspendirt, etwas Schwefelsäure hinzugefügt und schweflige Säure eingeleitet. Das Product entfärbte sich und löste sich auf; beim Erhitzen entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag von der Form des Ausgangsmaterials, der sich in Kalilauge löste und mit Kaliumpermanganat die charakteristische Reaction lieferte. Die Zusammensetzung liess sich nicht mit Sicherheit feststellen; die Analysen ergaben ziemlich starke Schwankungen im Mangan- und Kaliumgehalt. Dies war wohl zum Theil durch eine vielleicht im Product selbst schon eingetretene Zersetzung, zum Theil auch durch anhaftende Mutterlauge, Kaliumpermanganatlösung, die ja nicht völlig entfernt werden konnte, bedingt. Folgende Tabelle möge eine Uebersicht über die Analysenresultate geben; die Analysen von demselben Präparate sind durch Klammern zusammengefasst.

Nr.	Mn	K	C	H	N	Darstellungsweisen
I	9,10	—	—	—	—	Ausgangsmaterial in zehnprocentiger KOH gelöst, beliebige Menge $\text{KMnO}_4$ -Lösung zugegeben, abgesaugt, mit $\text{H}_2\text{O}$ gedeckt, lufttrocken.
II	9,03	6,97	—	—	—	
III	8,98	5,82	—	—	—	
IV	7,48	5,42	29,4	3,33	23,89	In sehr verdünnter KOH gelöst, vorsichtig $\text{KMnO}_4$ zugesetzt bis zur deutlichen Rothfärbung der Lösung; etwas ausgewaschen, über concentrirter $\text{H}_2\text{SO}_4$ getrocknet.
V	6,82	5,78	28,3	4,10	21,01	
VI	—	—	29,39	4,66	—	
VII	10,68	5,61	—	—	20,97	Aus sehr verdünnter KOH mit starkem Ueberschuss von $\text{KMnO}_4$ gefällt; über concentrirter $\text{H}_2\text{SO}_4$ getrocknet.
VIII	10,97	5,14	—	—	23,70	
IX	11,30	5,39	—	—	24,63	
X	—	—	—	—	23,83	
XI	—	—	—	—	24,60	
XII	10,09	6,90	—	—	—	In verdünnter KOH gelöst und diese Lösung in eine überschüssige verdünnte $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegossen; lufttrocken.
XIII	10,51	6,76	—	—	—	
XIV	10,96	6,68	—	—	—	
XV	10,60	6,50	—	—	—	
XVI	11,30	—	—	—	—	In concentrirter $\text{HNO}_3$ gelöst und diese Lösung in überschüssige verdünnte $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegossen; lufttrocken.
XVII	10,24	5,09	—	—	—	
XVIII	11,13	4,61	—	—	—	
XIX	8,68	6,13	—	—	—	In verdünnter KOH gelöst und diese Lösung in überschüssige verdünnte $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegossen; lufttrocken.
XX	9,00	6,04	—	—	—	

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff stehen nach diesen Analysen in demselben atomistischen Verhältniss wie im Ausgangsmaterial, nämlich wie 10 : 15 : 7. Die Zusammensetzung

des Additionsproductes ist vielleicht  $2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)\text{KMnO}_4$ , wenn auch viel zu hohe Werthe für Mangan und Kalium gefunden wurden, was ja, wie schon erwähnt, von einer Braunstein- und Kaliumpermanganatbeimengung herrühren kann.

Die Elementaranalysen wurden mit Bleichromat und Kaliumdichromat ausgeführt, die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl. Zur Mangan- und Kaliumbestimmung wurde eine gewogene Menge Substanz in einem Platintiegel zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht, nach dem Glühen das Kalium durch öfteres Kochen mit Wasser aus dem Glührückstande ausgelaugt, bis nach erneutem Glühen keine alkalische Reaction mehr eintrat, die Laugen mit Schwefelsäure eingedampft und das Kaliumsulfat gewogen. Der Filtrerrückstand wurde geglüht und in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  übergeführt.

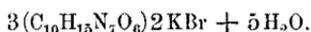
Berechnet für		Gefunden						
$2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)\text{KMnO}_4$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	29,37	—	—	—	28,3	29,5	29,39	—
H	3,71	—	—	—	4,10	3,33	4,66	—
N	24,06	—	—	—	21,01	23,89	—	20,97
Mn	6,73	9,10	9,03	8,98	7,48	6,81	—	10,67
K	4,79	—	6,97	5,82	5,42	5,78	—	5,61
O	31,33	—	—	—	—	—	—	—

Berechnet für		Gefunden						
$2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)\text{KMnO}_4$		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
C	29,37	—	—	—	—	—	—	—
H	3,71	—	—	—	—	—	—	—
N	24,06	23,7	24,63	23,83	24,6	—	—	—
Mn	6,73	10,97	11,3	—	—	10,09	10,51	10,96
K	4,79	5,14	5,39	—	—	6,90	6,76	6,68
O	31,33	—	—	—	—	—	—	—

Berechnet für		Gefunden						
$2(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)\text{KMnO}_4$		XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.	
C	29,37	—	—	—	—	—	—	
H	3,71	—	—	—	—	—	—	
N	24,06	—	—	—	—	—	—	
Mn	6,73	10,60	11,3	10,24	11,13	8,68	9,00	
K	4,79	6,50	—	5,09	4,61	6,13	6,04	
O	31,33	—	—	—	—	—	—	

*Additionsproduct von C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> mit Bromkalium.*

Löst man Ausgangsmaterial in verdünnter Kalilauge und versetzt diese Lösung mit Brom, dann entsteht ein weisser bis gelber Niederschlag. Man giebt nun Brom zu bis zur deutlichen Rothfärbung der Lösung und dann wieder Kalilauge, bis sich die Lösung entfärbt hat und alkalisch ist. Die so erhaltenen stäbchenförmigen Krystalle stellen ein Additionsproduct des Ausgangsmaterials mit Bromkalium dar. 1 g C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> gab 1,4 g Doppelsalz. Den gleichen Körper erhält man, wenn man eine alkalische Lösung des Ausgangsmaterials in eine überschüssige concentrirte Bromkaliumlösung giesst, wie die gleiche Krystallform und die Brombestimmung zeigten. Wasser zerlegt das Additionsproduct oft schon in der Kälte, stets beim Erwärmen in Bromkalium und in unlösliches Ausgangsmaterial, das abfiltrirt und durch die Kaliumpermanganatreaction nachgewiesen wurde. Die Analysen führten zu der Formel:



I. *Mit Brom und Kalilauge dargestelltes Product:*

- 1) 0,1367 g gaben 0,0378 AgBr.
- 2) 0,2674 g „ 0,0822 AgBr.

II. *Aus Bromkaliumlösung dargestelltes Product:*

- 3) 0,2373 g gaben 0,0690 AgBr.
- 4) 0,3256 g „ 0,0912 AgBr.
- 5) 0,4138 g „ 0,1180 AgBr.
- 6) 0,5934 g „ 0,0850 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- 7) 0,1576 g „ 30 ccm feuchtes Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden						
		I.		II.				
3(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )2KBr + 5H <sub>2</sub> O		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Br	12,16	11,80	13,08	12,37	11,92	12,14	—	—
N	22,36	—	—	—	—	—	22,39	—
K	5,95	—	—	—	—	—	—	6,43

Bei der Wasserbestimmung ergeben sich folgende Zahlenwerthe:

0,5934 g verloren bei 100° 0,0494 g; bei 145—150° 0,0876 H<sub>2</sub>O und nahmen beim Stehen an der Luft wieder auf 0,0908 g.

Berechnet für		Gefunden	
3(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )2KBr + 5H <sub>2</sub> O		Verlust	Aufnahme
6H <sub>2</sub> O (aus C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>8</sub> )	8,21	8,33	—
11H <sub>2</sub> O	15,05	14,76	15,30

Es wurde hier zuerst die eigenthümliche Erscheinung beobachtet, dass die beiden Mol. Wasser des Ausgangsmaterials bei 100° abgegeben wurden, bevor die fünf Mol. Krystallwasser der Doppelverbindung entwichen, die erst bei höheren Temperaturen bei 145—150° wegingen; diese Beobachtung wurde später bei anderen Salzen auch gemacht. In vorliegendem Falle wird nach dem Trocknen alles Wasser, sowohl das des Ausgangsmaterials wie das Krystallwasser der Doppelverbindung, wieder aufgenommen. Zur Brombestimmung wurde die Substanz öfters mit Wasser ausgekocht, bis die Lauge keine Halogenreaction mehr gab, und dann in den vereinigten Laugen das Brom als Bromsilber bestimmt.

#### *Additionsproduct mit Chlorammonium.*

Ein ähnliches Additionsproduct liefert der Körper C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> mit Chlorammonium. Bei den Versuchen, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre abzubauen, hatte sich im Bombenrohre ein derartiges Additionsproduct mit Chlorammonium gebildet; man erhält es auch einfach durch Lösen der Substanz in einer überschüssigen Chlorammoniumlösung, drei Mol. Chlorammon auf ein Mol. C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>.

Zum Lösen eignet sich am besten eine zehnpcentige Chlorammonlösung. 1 g wurde so gelöst, klar filtrirt und das Filtrat in evacuirten Exsiccator bis zur Krystallisation eingengt. Erwärmen darf man die Lösung nicht, da dann die Gefahr vorliegt, dass eine Dissociation in die Componenten eintritt und das Ausgangsmaterial wieder ausfällt. Die Krystalle wurden abgesaugt, abgepresst und bis zu constantem Gewicht an der Luft stehen gelassen. 1 g C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> gaben 0,98 g

Additionsproduct. In Kalilauge löst es sich unter starker Ammoniakentwicklung auf und giebt die Kaliumpermanganatreaction. Durch Kochen mit Wasser kann man der Substanz alles Chlorammon entziehen und in dem wässrigen Filtrat das Chlor als Chlorsilber bestimmen. Den Bestimmungen entsprach die Formel:



I. 0,2230 g gaben 0,0486 AgCl.

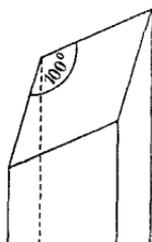
II. 0,2654 g „ 0,0546 AgCl.

III. 0,1973 g „ 42,5 ccm feuchtes Stickgas bei 6° und 748 mm Druck.

IV. 1,0252 g verloren bei 100° 0,0928 g; bei 145—150° 0,2458 H<sub>2</sub>O und nahmen an der Luft wieder auf 0,0791 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für $3(C_{19}H_{15}N_7O_6)2NH_4Cl + 10H_2O$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
					Verlust	Aufnahme
Cl	5,57	5,39	5,09	—	—	—
N	25,32	—	—	25,83	—	—
6H <sub>2</sub> O	8,47	—	—	—	9,04	7,72
16H <sub>2</sub> O	22,60	—	—	—	23,95	—

Die Wasserbestimmung liess sich nicht genau ausführen, da auch etwas Chlorammon mitsublimirte. Auch hier wieder wurden erst bei 100° die sechs Mol. Wasser des Ausgangs-



materials abgegeben, die später wieder aufgenommen wurden, während die zehn anderen Molekel Wasser erst bei höherer Temperatur entwichen und nicht wieder aufgenommen wurden. Da hier etwas grössere Krystalle erhalten wurden, konnte das System bestimmt werden. Die Chlorammonnatur tritt hervor, die Krystalle sind regulär. Doch tritt eine eigenthümliche Ver-

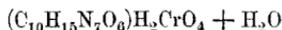


Wurde das Salz noch höher als 100—150° schliesslich erhitzt, dann erfolgte noch eine weitere allmähliche Gewichtsabnahme bis zu 20,03 pC. und es traten deutliche Zersetzungserscheinungen unter Schwarzfärbung auf. An der Luft wurden sechs Mol. Wasser, jedenfalls die dem Ausgangsmaterial entsprechenden, wieder aufgenommen.

#### *Additionsproduct mit Chromsäure.*

Der Versuch, den Körper mit Chromsäure zu oxydiren, gelang nicht, sondern führte zu einem prächtig rubinrothen Doppelsalz von  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  und Chromsäure, das sich am Lichte dunkel färbte und dessen Krystalle unter dem Mikroskop wie kurze sechsseitige Prismen aussahen. Dargestellt wurde es in folgender Weise. 2 g Substanz wurden in 20 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, dazu die gleiche Menge Wasser gegeben und diese Lösung in eine Lösung von 1,5 g  $CrO_3$  in 100 ccm Wasser gegossen und dann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Hitze schieden sich die prächtigen rothen Krystalle aus; beim Erkalten vermehrte sich der Niederschlag noch. 2 g  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  lieferten 2,24 g Additionsproduct. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und an der Luft getrocknet. Beim Kochen mit Wasser zerfielen sie in ihre Componenten; das ungelöst gebliebene Ausgangsmaterial wurde durch die Kaliumpermanganatreaction nachgewiesen. Das Chrom wurde bestimmt, indem eine gewogene Menge Substanz in einem Tiegel geglüht und die Chromsäure so in Chromoxyd übergeführt wurde. Aus dem Verhältnisse von Chrom zu Stickstoff = 1:7 ergab sich, dass ein Mol.  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  mit einem Mol. Chromsäure verbunden ist. Der Wassergehalt liess sich nicht genau ermitteln, da schon bei längerem Trocknen bei 100° die Substanz schwarz wurde. Der Gewichtsverlust ging aber doch schon über den Verlust der zwei dem Ausgangsmaterial entsprechenden Moleküle Wasser hinaus, was von dem Weggange von mehr Wasser, aber auch von der Zersetzung herrühren kann. Doch wurden an der Luft

nur zwei Mol. Wasser wieder aufgenommen. Es wurde die Formel:



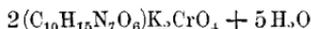
angenommen.

- I. 0,2810 g gaben 0,0446  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 II. 0,2280 g „ 0,0370  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 III. 0,1626 g „ 29,7 ccm feuchtes Stickgas bei 12° und 762 mm Druck.  
 IV. 0,4976 g verloren bei 100° nach sechs Stunden 0,0512  $\text{H}_2\text{O}$  und nahmen dann an der Luft wieder auf 0,0366  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für		Gefunden				
$(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.	III.	IV.	
					Verlust	Aufnahme
Cr	11,19	10,87	11,11	—	—	—
N	21,11	—	—	21,74	—	—
2 $\text{H}_2\text{O}$	7,74	—	—	—	—	7,36
3 $\text{H}_2\text{O}$	11,61	—	—	—	10,29	—

#### *Additionsproduct mit Kaliumchromat.*

Bringt man Kaliumdichromat mit dem Körper in alkalischer Lösung zusammen, dann entsteht eine additionelle Verbindung mit Kaliumchromat, während in salpetersaurer Lösung eine Anlagerung von Kaliumdichromat stattfindet. 1 g  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6$  wurde in 10 ccm einer zehnpcentigen Kalilauge gelöst, die gleiche Menge Wasser zugesetzt und dann in eine Lösung von 1 g Kaliumdichromat in 30 ccm Wasser gegossen. Es entstand beim Eingiessen ein gelber Niederschlag; der sich aber sofort wieder löste. Nach eintägigem Stehen hatten sich schöne strohgelbe Krystalle ausgeschieden, die sich beim Kochen mit Wasser wieder in die Componenten, Ausgangsmaterial und Kaliumchromat, spalteten. Sie wurden abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und an der Luft getrocknet. 1 g  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6$  ergab 1,22 g Additionsproduct. Zu den Chrombestimmungen wurde die Substanz in Salzsäure gelöst, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt und dieses dann mit Ammoniak gefällt. Auf Grund der Analysen wurde die Formel:



aufgestellt. Die Wasserbestimmung ergab bei 100—110° einen Gewichtsverlust von 17,36 pC. Wasser, entsprechend den neun Mol., der sich bei höherer Temperatur auch nicht mehr steigerte; an der Luft wurden dagegen nach dem Trocknen nur 12,10 pC. Wasser, entsprechend etwa sechs Mol., wieder aufgenommen, also ausser dem Wasser des Ausgangsmaterials nur ein Theil des Krystallwassers.

- I. 0,2968 g gaben 0,0244 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 II. 0,3108 g „ 0,0224 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 III. 0,1913 g „ 0,0152 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 IV. 0,1748 g „ 31,4 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 746 mm Druck.  
 V. 0,3294 g verloren bei 100° 0,0572 H<sub>2</sub>O und nahmen an der Luft wieder auf 0,0398 H<sub>2</sub>O.

Berechnet für		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
2(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + 5H <sub>2</sub> O						
					Verlust	Aufnahme
Cr	5,51	5,62	4,93	5,44	—	—
N	20,83	—	—	—	20,75	—
9H <sub>2</sub> O	17,19	—	—	—	17,36	12,10

#### Additionsproduct mit Kaliumdichromat.

1 g C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> wurde in 10 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, dann in eine Lösung von 1 g Kaliumdichromat in 30 ccm Wasser gegossen. Sofort schied sich ein orangerother Niederschlag von nadelförmigen Krystallen ab, 1,24 g, ein Additionsproduct mit Kaliumdichromat. Zu seiner Charakterisirung wurden Chrom, Stickstoff und Wasser quantitativ bestimmt. Bei den Chrombestimmungen wurde in derselben Weise verfahren, wie bei dem Kaliumchromatanlagerungsproducte. Die Analysen führten zu der Formel:



Beim Trocknen bei 100° wurde ein Gewichtsverlust von 7,95 pC. Wasser, entsprechend den zehn Mol. Wasser des Ausgangsmaterials, gefunden. Die Abnahme steigerte sich jedoch

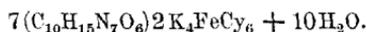
noch bei höheren Temperaturen allmählich, ähnlich wie beim Silbernitratdoppelsalz, wobei schon etwas über 100° die Substanz missfarbig und braun wurde, also jedenfalls eine Zersetzung eintrat. An der Luft nahm das Präparat nach dem Trocknen nur etwas über die Hälfte des verlorenen Wassers wieder auf, während doch sonst der Körper  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  den gesammten Gewichtsverlust aus der Luft wieder ergänzte.

- I. 0,3035 g gaben 0,0413  $Cr_2O_3$ .  
 II. 0,3024 g „ 0,0418  $Cr_2O_3$ .  
 III. 0,1620 g „ 31 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.  
 IV. 0,3194 g verloren bei 100° 0,0254  $H_2O$  und nahmen an der Luft wieder auf 0,0136  $H_2O$ .

Berechnet für $5(C_{10}H_{15}N_7O_6)2K_2Cr_2O_7$		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
				Verlust	Aufnahme
Cr	9,30	9,31	9,46	—	—
N	21,98	—	—	21,94	—
$10H_2O$	8,06	—	—	7,95	4,26

#### Additionsproduct mit Ferrocyankalium.

2 g  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  wurden in 20 ccm einer zehnprocentigen Kalilauge gelöst, mit 20 ccm Wasser verdünnt und dann in eine Lösung von 2,25 g Ferrocyankalium in 100 ccm Wasser gegossen. Es schieden sich sofort weisse, seideglänzende Nadelchen ab. Nach 24stündigem Stehen wurden sie abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,64 g. Eisen, Kalium und Wasser wurden quantitativ bestimmt und dadurch festgestellt, dass das Ferrocyankalium als solches in der Verbindung enthalten ist, da Eisen und Kalium in denselben Verhältnissen = 1:4 gefunden wurden. Das Ausgangsmaterial wurde dadurch nachgewiesen, dass die Verbindung durch Kochen mit Wasser zerlegt, das ungelöst gebliebene  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  abfiltrirt und durch die Kaliumpermanganatreaction identificirt wurde. Die Analysen ergaben die Formel:



Eisen und Kalium wurden in der Weise bestimmt, dass eine gewogene Menge Substanz geglüht, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und dann in schwacher dunkler Rothgluth bis zur Gewichtskonstanz erhalten wurde. Im Rückstande wurde das Kaliumsulfat durch Auskochen mit Wasser von dem Eisenoxyd getrennt. Bei der Wasserbestimmung wurde bei 100° alles Wasser, 24 Mol., abgegeben und dann an der Luft auch alles wieder aufgenommen; es färbte sich jedoch die vorher rein weisse Substanz beim Trocknen gelb, schliesslich grün. Auch bei einem Präparate, das längere Zeit aufbewahrt wurde, wurde die Farbenänderung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet.

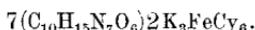
- I. 0,2180 g gaben 0,0096 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,0376 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 II. 0,4030 g „ 0,0186 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „ 0,0856 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 III. 0,5136 g verloren bei 100° 0,0702 H<sub>2</sub>O und nahmen an der Luft wieder auf 0,0670 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden			
		I.	II.	III.	
	7(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> ) 2K <sub>4</sub> FeCy <sub>6</sub> + 10H <sub>2</sub> O			Verlust	Aufnahme
Fe	3,47	3,08	3,23	—	—
K	9,72	7,75	9,54	—	—
24 H <sub>2</sub> O	13,41	—	—	13,67	13,04

#### *Additionsproduct mit Ferricyankalium.*

Eine Doppelverbindung von C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> mit Ferricyankalium wurde in gleicher Weise dargestellt wie die vorige. 2 g der Substanz wurden in 20 ccm einer zehnpromcentigen Kalilauge gelöst, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und dann in eine Lösung von 2 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser gegossen. Es entstand ein Niederschlag von gelben, winzigen, stäbchenförmigen Krystallen, die abgesaugt, mit wenig Wasser gedeckt und an der Luft getrocknet wurden. Die Ausbeute betrug 2,30 g. Die Eisen- und Kaliumbestimmungen ergaben das Verhältniss 1:3; das Ausgangsmaterial wurde in der gleichen Weise wie bei dem vorigen Salz nachgewiesen. Die

Analysen wurden auch in derselben Weise ausgeführt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel:



Das Wasser, 14 Mol., entwich bei 100° vollständig und wurde vollständig an der Luft wieder aufgenommen.

I. 0,2994 g gaben 0,0158  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,0522  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

II. 0,3020 g „ 0,0152  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  „ 0,0518  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

III. 0,4296 g verloren bei 100° 0,0354  $\text{H}_2\text{O}$ , und nahmen an der Luft wieder auf 0,0353  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für $7(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6)_2\text{K}_3\text{FeCy}_6$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
				Verlust	Aufnahme
Fe	3,77	3,69	3,52	—	—
K	7,92	7,83	7,70	—	—
$14\text{H}_2\text{O}$	8,51	—	—	8,24	8,22

#### *Additionsproduct mit Platinchlorwasserstoffsäure.*

Auch mit Platinchlorid geht der Körper eine Doppelverbindung ein. Da die aus alkalischer Lösung gefällten Salze ziemlich grosse Schwankungen in den Platinbestimmungen ergaben, so wurden die Reagentien in salzsaurer Lösung zusammengebracht und so ein einheitlicher Körper erzielt, ein Additionsproduct mit Platinchlorwasserstoffsäure. 2 g  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_6$  wurden in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, die gleiche Menge Wasser zugesetzt und dann in eine Lösung von 2,4 g Platinchlorid in 100 ccm Wasser gegossen; die Ausbeute betrug 2,74 g gelber, prismenförmiger Krystalle. Sie wurden abgesaugt, mit Wasser gedeckt und an der Luft getrocknet. Von concentrirten Säuren wurde dieses Additionsproduct gelöst und beim Verdünnen mit Wasser ohne Zerlegung wieder ausgefällt. Es konnte nicht wie die bisher beschriebenen Salze durch Kochen mit Wasser in seine Componenten gespalten werden. Trotz öfteren Auskochens mit viel Wasser wurden immer nur kleine Mengen Platinchlorid abgegeben. Es wurde immer dieselbe Verbindung erhalten, gleichviel ob die Lösung des Ausgangsmaterials in eine überschüssige Platinchloridlösung oder

diese in die Lösung des Ausgangsmaterials gegossen wurde, wie folgende Tabelle von Platinbestimmungen zeigt.

	Aus KOH gefällt und aus HCl um- krystallisirt.	Die Lösung von $C_{10}H_{15}N_7O_6$ in über- schüssige Platin- chloridlösung ge- geben.	Platinchloridlösung in eine Lösung von $C_{10}H_{15}N_7O_6$ ge- gossen.
	pC.	pC.	pC.
Pt I.	11,00	11,22	11,34
Pt II.	—	11,43	—

Die Analysen führten zu der Formel:



Das Platin wurde durch Glühen bestimmt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in concentrirter Salpetersäure gelöst, so weit wie möglich verdünnt und dann mit metallischem Magnesium reducirt. Von dem ausgeschiedenen Platin wurde abfiltrirt und in dem Filtrat das Chlor als Chlor-silber bestimmt. Bei der Wasserbestimmung wurde gefunden, dass bei  $100^{\circ}$  ein Gewichtsverlust eintrat, der den 34 Mol. Wasser entsprach, von denen an der Luft die 14 dem Ausgangsmaterial zukommenden Moleküle wieder aufgenommen wurden. Die Resultate der Analysen waren folgende:

- I. 0,1380 g gaben 0,1244  $CO_2$  und 0,0496  $H_2O$ .
- II. 0,1906 g „ 0,1690  $CO_2$  „ 0,0386  $H_2O$ .
- III. 0,1986 g „ 0,1798  $CO_2$ .
- IV. 0,1946 g „ 33,2 ccm feuchtes Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 745 mm Druck.
- V. 0,1706 g gaben 29,1 ccm feuchtes Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 742 mm Druck.
- VI. 0,1382 g gaben 0,0152 Pt.
- VII. 0,1782 g „ 0,0200 Pt.
- VIII. 0,1872 g „ 0,0214 Pt.
- IX. 0,1852 g „ 0,0210 Pt.
- X. 0,2008 g „ 0,0998 AgCl.
- XI. 0,6660 g verloren bei  $100^{\circ}$  0,1105  $H_2O$  und nahmen an der Luft wieder auf 0,0416  $H_2O$ .

Berechnet für		Gefunden					
$7(C_{10}H_{15}N_7O_6)2H_2PtCl_6 + 20H_2O$		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	24,10	24,58	24,18	24,69	—	—	—
H	3,74	3,98	2,27	—	—	—	—
N	19,74	—	—	—	19,93	19,84	—
Pt	11,19	—	—	—	—	—	11,00
Cl	12,25	—	—	—	—	—	—
O	28,98	—	—	—	—	—	—
14 H <sub>2</sub> O	7,24	—	—	—	—	—	—
34 H <sub>2</sub> O	17,58	—	—	—	—	—	—

Berechnet für		Gefunden					
$7(C_{10}H_{15}N_7O_6)2H_2PtCl_6 + 20H_2O$		VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	
						Verl.	Aufn.
C	24,10	—	—	—	—	—	—
H	3,74	—	—	—	—	—	—
N	19,74	—	—	—	—	—	—
Pt	11,19	11,22	11,43	11,34	—	—	—
Cl	12,25	—	—	—	12,29	—	—
O	28,98	—	—	—	—	—	—
14 H <sub>2</sub> O	7,24	—	—	—	—	—	6,25
34 H <sub>2</sub> O	17,58	—	—	—	—	16,59	—

Beim Trocknen bei höherer Temperatur bis zu 130° trat noch eine weitere Gewichtsabnahme ein und zwar wurde die Hälfte des Chlors, sechs At., als Salzsäure abgespalten. Qualitativ wurde die Salzsäureabspaltung dadurch nachgewiesen, dass etwas Substanz in einem gebogenen Rohre in einem Paraffinbade auf 130° erhitzt und die weggehenden Dämpfe in gekühltem Wasser aufgefangen wurden, das dann eine starke Chlorwasserstoffreaction gab. Quantitativ bestimmt wurde die fortgehende Menge Salzsäure dadurch, dass in getrockneter und dann wieder an der Luft constant gewordener Substanz eine Chlor- und eine Platinbestimmung ausgeführt wurde. Auch nach dem Salzsäureverlust wurde eine den 14 Mol. Wasser des Ausgangsmaterials entsprechende Menge Wasser wieder aufgenommen, was sehr merkwürdig ist, da doch für die abgespaltenen sechs Mol. Salzsäure Wasserstoff aus dem Ausgangsmaterial entnommen sein müsste. Nach dem Trocknen hatte sich das Doppelsalz etwas grau gefärbt.

I. 0,3678 g verloren bei 100° 0,0646 H<sub>2</sub>O, bei 130° 0,0888 H<sub>2</sub>O + HCl und nahmen an der Luft wieder auf 0,0242 H<sub>2</sub>O.

II. 0,4562 g verloren bei 100° 0,0806 H<sub>2</sub>O, bei 130° 0,1085 H<sub>2</sub>O + HCl und nahmen an der Luft wieder auf 0,0310 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für 7(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )2H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 20 H <sub>2</sub> O	Gefunden	
		I.	II.
Gewichtsverlust von 34 H <sub>2</sub> O bei 100°	pC. 17,58	pC. 17,56	pC. 17,67
Gewichtsverlust von 34 H <sub>2</sub> O + 6HCl bei 130°	23,85	24,14	23,79
Wiederaufnahme an der Luft nach dem Trocknen 14 H <sub>2</sub> O	7,24	6,58	6,79

I. 0,2671 g bei 130° getrockneter, dann wieder luftconstant gewordener Substanz ergaben 0,0810 AgCl.

II. 0,0942 g bei 130° getrockneter, dann wieder luftconstant gewordener Substanz ergaben 0,0126 Pt.

	Berechnet für 7(C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> )2H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 20 H <sub>2</sub> O - (20 H <sub>2</sub> O + 6HCl)	Gefunden	
		I.	II.
Pt	13,41	—	13,37
Cl	7,32	7,50	—

*Additionsproduct mit Natriumaurichlorid.*

2 g C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub> wurden in 20 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, mit der gleichen Menge Wasser versetzt und dann in eine Lösung von 2,4 g Natriumaurichlorid in 100 ccm Wasser gegossen. Nach längerem Stehen krystallisirten 2,7 g eines Additionsproductes mit Natriumaurichlorid aus, das sich, gerade wie das Platindoppelsalz, nicht durch Kochen mit Wasser zerlegen liess. Der Körper bildet schöne, goldgelbe, hexagonal-rhombödrische Krystalle. Die Auslöschungsrichtung auf den Rhomboëderflächen fällt mit den Diagonalen zusammen und halbirt die Winkel. Der stumpfe Winkel des Rhomboëders beträgt 110°. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Auf jeder beliebigen Fläche wurde im convergenten, polarisirten Lichte dieselbe Interferenzfigur, das schwarze Kreuz, beobachtet.

Zu den Gold- und Natriumbestimmungen wurde die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, dann das Gold und das Natriumsulfat durch Auskochen mit Wasser getrennt. Die Analysen führten zu der Formel:



Bei der Wasserbestimmung ergab sich, dass die zwei Mol. Wasser des Körpers  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  wie immer bei  $100^\circ$  entweichen, während fünf Mol. Krystallwasser mit grosser Hartnäckigkeit festgehalten und selbst bei  $150-160^\circ$  nur sehr langsam bei längerem Trocknen abgegeben wurden. Nach dem Trocknen wurde an der Luft eine nur vier Mol. Wasser entsprechende Gewichtsmenge wieder aufgenommen. Man könnte demnach annehmen, dass durch das Erhitzen ein Zerfall in die Componenten eingetreten wäre und jede für sich ihr Wasser wieder aufgenommen hätte, da ja das Natriumaurichlorid auch mit zwei Mol. Wasser krystallisirt.

I. 0,3464 g gaben 0,0874 Au und 0,0218  $Na_2SO_4$ .

II. 0,3950 g „ 0,0986 Au „ 0,0274  $Na_2SO_4$ .

III. 0,3950 g verloren bei  $100^\circ$  0,0192  $H_2O$ , bei  $150-160^\circ$  0,0660  $H_2O$  und nahmen an der Luft wieder auf 0,0354  $H_2O$ .

Berechnet für $(C_{10}H_{15}N_7O_6)AuNaCl_4 + 5H_2O$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
				Verlust	Aufnahme
Au	25,36	25,23	24,96	—	—
Na	2,95	2,04	2,25	—	—
2 $H_2O$	4,65	—	—	4,86	—
4 $H_2O$	9,30	—	—	—	8,96
7 $H_2O$	16,15	—	—	16,71	—

Ausser den schon erwähnten und analysirten Doppelverbindungen wurden noch einige andere Doppelsalze erhalten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden, so mit Quecksilberchlorid, Kaliumchlorat und Zinksulfat. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, dass der Körper  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  mit den meisten anorganischen Salzen Additionsproducte bilden wird. An dieser Stelle möchte ich noch erwähnen, dass er auch Farb-

stofflösungen unter Bildung farbiger Niederschläge entfärbt, also jedenfalls auch mit den Farbstoffen eine Art von Doppelverbindungen eingeht. Die Reactionen wurden so angestellt, dass in einem Glasröhrchen etwas Ausgangsmaterial je nach der Natur des Farbstoffes in Säure oder Kalilauge gelöst und dazu ein bis zwei Tropfen der kalten wässrigen Farbstofflösung gesetzt wurden; dann trat theils ziemlich bald, theils erst nach einigem Stehen, die Fällung des farbigen Additionsproductes und Entfärbung der Lösung ein. Zur Controle wurde auch immer eine gleiche Menge Kalilauge oder Säure mit der gleichen Menge Farbstoff versetzt. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die angestellten Reactionen.

Farbstoff	Ausgangsmaterial $C_{10}H_{15}N_7O_6$ gelöst in	Verhalten
Fuchsin	Kalilauge	Entfärbung und violetter Niederschlag
Congoroth	Kalilauge	Entfärbung und rother Niederschlag
Brillant-Congo R	Kalilauge	Entfärbung und rother Niederschlag
Hessisch-Purpur N	Kalilauge	Entfärbung und rother Niederschlag
Naphtolgelb S	Kalilauge	Entfärbung und gelber Niederschlag
Echtgelb extra	Kalilauge	Weder Entfärbung noch Niederschlag
Ponceau 3 R	Kalilauge	Entfärb. u. schwarzbrauner Niederschl.
Scharlach 3 B	Kalilauge	Entfärb. u. schwarzbrauner Niederschl.
Alizarin I	Kalilauge	Weder Entfärbung noch Niederschlag
Methylenblau	{ Kalilauge Salzsäure	} Weder Entfärbung noch Niederschlag
Bismarckbr. M	{ Kalilauge Schwefelsäure	

Zum Schlusse seien nochmals die sämmtlichen Doppelverbindungen zusammengestellt; der Körper  $C_{10}H_{15}N_7O_6$  ist der Kürze und Uebersicht halber einfach mit A bezeichnet worden.

- 2 A.  $\text{KMnO}_4$ .  
 3 A.  $2 \text{KBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$ .  
 3 A.  $2 \text{NH}_4\text{Cl} + 10 \text{H}_2\text{O}$ .  
 3 A.  $\text{AgNO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ .  
     A.  $\text{NaAuCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .  
 2 A.  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .  
 5 A.  $2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .  
     A.  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .  
 7 A.  $2 \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 20 \text{H}_2\text{O}$ .  
 7 A.  $2 \text{K}_3\text{FeCy}_6$ .  
 7 A.  $2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$ .

Irgend welcher Zusammenhang zwischen der Natur der anorganischen Componenten und der Zusammensetzung der Additionsproducte ist aus den bisher dargestellten Verbindungen nicht ersichtlich, doch würde die Untersuchung eines ausgiebigeren Materials vielleicht neue Gesichtspunkte für unsere Ansichten über Doppelsalze ergeben können. Es dürfte wohl kaum eine andere Verbindung geben, die in so eminenten Weise die Fähigkeit besitzt, mit allen möglichen Salzen leicht isolirbare Doppelverbindungen zu liefern, wie der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_6$ , so dass hier die Möglichkeit vorliegt, ein sehr reichhaltiges Vergleichsmaterial zu beschaffen.

Anhangsweise sei hier noch erwähnt, dass bei den Versuchen, Glycoluril mit Harnstoff in alkalischer Lösung zu condensiren, ein Körper in Gestalt eines sehr voluminösen Niederschlages von feinen, silberglänzenden Blättchen gewonnen wurde, dessen Analyse die Zusammensetzung des Glycolurils ergab.

- I. 0,1718 g gaben 0,2107  $\text{CO}_2$  und 0,0687  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1560 g „ 0,1906  $\text{CO}_2$  „ 0,0606  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 III. 0,2060 g „ 67,6 ccm feuchtes Stickgas bei  $14^\circ$  und 752,5 mm Druck.  
 IV. 0,2203 g gaben 72,2 ccm feuchtes Stickgas bei  $14^\circ$  und 752,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_4H_6N_4O_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	33,80	33,47	33,33	—	—
H	4,23	4,44	4,32	—	—
N	39,43	—	—	38,77	38,77

Da die von den beiden bekannten Krystallarten des Glycolurils, kleinen Octaëdern und spiessigen Nadeln, ganz abweichende Form auch beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhalten blieb, so wurde zunächst das Vorliegen eines Isomeren angenommen. Diese Vermuthung musste jedoch aufgegeben werden, als eine vergleichende Löslichkeitsbestimmung genaue Uebereinstimmung ergab. Da nunmehr drei verschiedene Formen des Glycolurils von gleicher Löslichkeit bekannt sind, muss man annehmen, dass sehr geringe Mengen von Verunreinigungen die Wachsthumsgeschwindigkeit der Glycolurilkrystalle nach verschiedenen Richtungen sehr stark zu beeinflussen vermögen.

## II. Nachtrag zu der Abhandlung: Ueber die Condensation von Isodialursäure mit Thioharnstoff; von *Richard Bartling*.

(Mitgetheilt von *Robert Behrend*.)

Durch Oxydation eines aus Isodialursäure und Thioharnstoff gewonnenen Condensationsproductes  $C_{16}H_{26}N_{12}O_{11}S_3$  mit Salpetersäure hatte C. v. Vogel<sup>1)</sup> eine Verbindung  $C_4H_5N_3O_5$  erhalten, deren Identität mit Dilitursäure,  $C_4H_3N_3O_5$ , bereits früher vermuthet wurde.

Eine erneute Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt; nur wurde bei der Darstellung des Körpers meist nicht freie Dilitursäure, sondern Ammonsalz gewonnen und nur einmal ein Präparat, dessen Zusammensetzung zwischen derjenigen der freien Säure und der des Ammonsalzes lag. Da die Oxydation des Condensationsproductes mit Salpetersäure

<sup>1)</sup> Diese Annalen **315**, 259.