

Es kommen zur Wahl:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. W. Richter, Apotheker, Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Ad. Arndt, Dr. phil., Fabrikdirector, Cöln,

M. Albrecht, Dr. phil., Fabrikdirector, Döllnitz bei Ammendorf,

O. Bochler, Dr. phil., London,

Dr. Hilgers, Chemiker, Stassfurt,

J. Kallen, Apotheker, Bergheim bei Cöln,

E. Schulze, Professor am Polytechnicum, Zürich.

Mittheilungen.

237. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

(Dritte Mittheilung. Vorgetragen von Hrn. Liebermann.)

Bei der Beschreibung der aus der Sulfopseudoharnsäure erhaltenen Urosulfinsäure*) habe ich bereits bemerkt, dass sämmtliche Versuche ihr Schwefel zu entziehen, und so zu einem der Harnsäure isomeren Körper zu gelangen, erfolglos blieben; auch zeigte das chemische Verhalten der Urosulfinsäure, dass sie jedenfalls nicht als die der Harnsäure entsprechende Sulfoverbindung betrachtet werden kann. Sie ist eine sehr schwache einbasische Säure, und wird aus ihren Salzen schon durch die Kohlensäure frei abgeschieden. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass sie von concentrirter Salpetersäure nur schwierig angegriffen wird, und sich zu einem amorphen im Wasser unlöslichen Körper oxydirt, dessen geringe Ausbeute für eine weitere Untersuchung nicht gerade geeignet war. Die Sulfopseudoharnsäure wird bei gleicher Behandlung zu dilitursaurem Ammon umgewandelt. Meine Aufmerksamkeit wurde aber alsbald diesem Körper entzogen durch eine Reaction, die mich zu einer Reihe neuer Verbindungen geführt hat und deren weitere Verfolgung in mancher Hinsicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen kann.

Wird durch eine warm gehaltene wässrige Lösung von Barbitursäure Cyangas durchgeleitet, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an, die mit der Zeit an Schönheit und Intensität bedeutend zunimmt. Als bald setzt sich ein feiner krystallinischer Niederschlag eines neuen Körpers zu Boden, den ich Cyanmalonylharnstoff nennen will. Wird das Cyan durch eine Reihe von Kolben (3—4) geleitet, so ist die Absorption des Gases eine vollständige und die

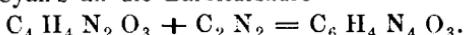
*) Diese Berichte V, S. 45.

Ausbeute an Cyanmalonylharnstoff eine nahezu theoretische. Findet keine Absorption mehr statt, so wird der Niederschlag abfiltrirt, und durch Auskochen mit siedendem Wasser von der rothen Färbung befreit. Die so erhaltene Substanz enthält noch ein Molekül Krystallwasser, das sie erst bei 140° vollständig verliert und besitzt dann constant die Zusammensetzung $C_6 H_4 N_4 O_3$. —

- 1) 0,2651 der Substanz gaben 0,3868 CO_2 und 0,0618 H_2O
- 2) 0,2633 - - - 0,3844 CO_2 - 0,0534 H_2O
- 3) 0,1315 - - - 37,5 C.C. N bei 14°
und 713 mm Barometer.

Versuch.			Theorie.		
C	39,77	pCt. und 39,80	C_6	40,00	pCt.
H	2,51	- - 2,25	H_4	2,22	-
N	31,45		N_4	31,11	-
			O_3	26,67	-

Die Entstehung dieses Körpers beruht demnach auf einer einfachen Addition des Cyan's an die Barbitursäure



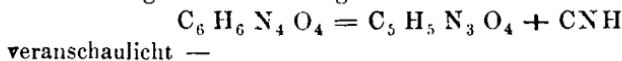
Der Cyanmalonylharnstoff wird beim Kochen mit OH_2 nicht zersetzt. Trocken erhitzt, bräunt er sich erst bei 240° und liefert ein geringes Sublimat, während der grösste Theil verkohlt. Concentrirt Schwefelsäure wirkt schon bei 100° darauf ein, und liefert unter starker Kohlensäure-Entwickelung mehrere neue Produkte.

Von concentrirter Salpetersäure wird er nur schwierig gelöst. Beim Auflösen in kalter Kalilauge geht er unter Aufnahme von Wasser in das in Nadeln krystallisirende Kalisalz einer neuen Säure, der Cyanuromalsäure über, welches die Zusammensetzung $C_6 H_5 KN_4 O_4$ besitzt. — Bei dem Versuche aus der alkalischen Lösung die freie Säure durch Salzsäure abzuscheiden, verbreitete die Flüssigkeit einen intensiven Geruch nach Blausäure, und da hier augenscheinlich eine theilweise Zersetzung stattgefunden hat, so wurde die Analyse des bei 110° getrockneten Kaliumsalzes ausgeführt.

- 1) 0,3078 der Substanz gaben 0,3082 CO_2 . 0,0634 H_2O
und 0,0916 $CO_3 K_2$
- 2) 0,2096 - - - 44 CC N bei 16°
und 725 mm Barometer
- 3) 0,2573 - - - 0,0956 $SO_4 K_2$

Versuch.			Theorie.		
C	29,88	pCt.	C_5	30,49	pCt.
H	2,25	-	H_5	2,12	-
N	23,69	-	N_4	23,71	-
K	16,83	- und 16,66	K	16,56	-
			O_4	27,12	-

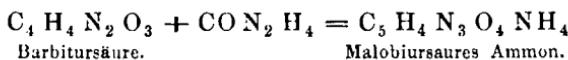
Die freie Cyanuromalsäure ist im Wasser schwer löslich und scheidet sich aus der alkalischen Lösung nach Zusatz einer stärkeren Säure in kleinen Drusen, die aus mikroskopischen concentrisch gruppirten Nadeln bestehen, aus. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung wird das cyanuromalsäure Kalisalz gefällt, es entsteht jedoch dabei ein anderer in heissem Wasser leicht löslicher Körper, den ich in einer späteren Mittheilung beschreiben will. Die Cyanuromalsäure ist sehr unbeständig und zersetzt sich an der Luft unter Freiwerden von Blausäure; auf diesem Umstände beruht es, dass ich bei der Analyse der freien Säure nicht ganz übereinstimmende Zahlen erhalten konnte. (So ergab die bei 110° getrocknete Säure 35,72 C und 3,17 H. Die Formel $C_6H_6N_4O_4$ verlangt 36,36 C und 3,03 H.) Die freiwillige Zersetzung kann leicht durch wiederholtes Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure oder auch durch Kochen mit der letzteren beendigt werden. Das hierbei neu entstehende Produkt ist eine einbäische in Nadeln krystallisirende Säure, deren Entstehung aus der vorigen die Gleichung:



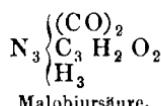
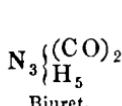
- 1) 0,3239 der Substanz gaben 0,4163 CO_2 und 0,0898 H_2O
 2) 0,1838 - - - - 40,5 CC N bei 14°
 und 725^{mm} Barometer.

Versuch.		Theorie.
C	35,04 pCt.	C ₅ 35,08 pCt.
H	3,05 -	H ₅ 2,92 -
N	24,66 -	N ₃ 24,56 -

Die Säure, der diese Zusammensetzung zukommt, ist nun in der Literatur der Harnsäuregruppe bereits bekannt. Baeyer (Ann. Chem. Pharm. Bd. 135. S. 312) erhielt durch Erhitzen von Barbitursäure mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff längere Zeit auf 150° – 170° das Ammoniaksalz der Malobiursäure



Da nun die Barbitursäure selbst ein Malonylbarnstoff ist und die Entstehung der Malobiursäure durchaus der Bildung des Biurets beim Erhitzen des Harnstoffs für sich entspricht, so ist nach Baeyer die Malobiursäure nichts Anderes als Malonylbiuret.



Sowohl der empirischen Zusammensetzung als wie auch der Entstehung nach, da sie offenbar auf einer Addition von Cyansäure zu Barbitursäure beruht, war es sehr wahrscheinlich, dass die von mir aus der Cyanuromalsäure erhaltene Verbindung mit der Malobiursäure identisch sein wird. Das charakteristische Verhalten der Malobiursäure gegen Brom und Salpetersäure machte es auch leicht die Identität der beiden Säuren festzustellen. Wird die von mir erhaltene Säure im Wasser suspendirt und allmälig unter Umschütteln Brom zugesetzt, so verschwindet das Brom und die Säure geht alsbald in Lösung über. Beim Einengen der Lösung etwa auf die Hälfte des Volumens, krystallisiert dann beim Erkalten das Alloxanbromid, welches durch alle Reactionen als solches nachgewiesen werden konnte. Zum Ueberfluss wurde noch die Elementaranalyse ausgeführt.

- 1) 0,2862 der Substanz gaben 0,1786 CO_2 und 0,0276 H_2O
- 2) 0,2186 - - - 0,2860 Br Ag
- 3) 0,4102 - - - 37 CC N bei 17°
und 718^{mm} Barometer.

Versuch.		Theorie.	
C	16,98 pCt.	C_4	16,78 pCt.
H	1,06 -	H_2	0,69 -
Br	55,70 -	Br_2	55,94 -
N	9,84 -	N_2	9,79 -
		O_3	11,80 -

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie genau wie die von Baeyer beschriebene Malobiursäure unter Abspaltung der Cyansäure zu Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) umgewandelt. —

Zu bemerken ist nur, dass, während Baeyer die freie Säure als körnigen Niederschlag beschreibt, ich die Malobiursäure nach 8 maligem Umkrystallisiren in schönen atlasglänzenden Nadeln erhalten konnte; auch das Ammoniaksalz lässt sich durch wiederholtes Reinigen krystallisch erhalten. — Das Kalisalz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heissem (in 6 Theilen) löslich ist, scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in langen Nadeln, die unter dem Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung: $\text{C}_5\text{H}_4\text{KN}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ besitzen, aus. — Das Natronsalz verhält sich ähnlich.