

549. Em. Formánek: Bildung der Harnsäure aus Cyanessigsäure und Harnstoff.

[Aus dem Institute f. medic. Chemie des Prof. J. Horbaczewski an der böhm. Universität in Prag.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Erhitzt man ein Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure, so erhält man unter anderen Producten auch eine kleine Menge Harnsäure.

Die Reaction ist am einfachsten auf folgende Weise auszuführen: Ein Gemenge von Cyanessigsäure und Harnstoff wird in einer Eprouvette an einer kleinen Flamme des Bunsen'schen Brenners vorsichtig erhitzt, wobei man besonders dafür Sorge tragen muss, dass ununterbrochen eine reichliche Gasentwickelung aus der Schmelzmasse stattfindet. Das Gemisch färbt sich beim Erwärmen nur ganz schwach gelblich, und bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze trübe, um bald darauf zu erstarren. Damit ist die Reaction beendet. Ist dieselbe tadellos ausgefallen, so muss die erstarrte Schmelze entweder ganz weiss oder nur sehr schwach gelblich gefärbt sein. Ein Bröckchen solcher Schmelze giebt eine ganz deutliche Murexid-Reaction.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Reaction mit kleineren Mengen von Substanz auszuführen und ungefähr nur 0.5 g Cyanessigsäure und 2 g Harnstoff auf einmal zu schmelzen, denn bei der Anwendung von grösseren Mengen entsteht die Gefahr des Ueberhitzens. Die Menge des angewandten Harnstoffes gegenüber der der Cyanessigsäure muss darum auch eine grosse sein.

Um die Harnsäure zu isoliren, löst man die erstarrte Schmelze in Natronlauge, übersättigt die Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak und fällt dann mit einem Gemisch von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung, lässt absetzen, filtrirt, wäscht mit Wasser einigemal aus und zersetzt in der Wärme mit einer Lösung von Schwefelnatrium. Vom Schwefelsilber wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volumen verdampft. Die Harnsäure scheidet sich dann aus.

Es gelingt aber nicht schon dadurch reine Harnsäure zu erhalten, sondern man muss die oben erwähnte Procedur noch einigemale wiederholen und ausserdem noch andere Methoden der Reindarstellung der Harnsäure anwenden, wie die Darstellung des sauren Alkalosalzes und das Lösen der schon früher ziemlich reinen Säure in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser.

Was die Ausbeute anbelangt, so ist dieselbe ziemlich schlecht, aus 1 g Cyanessigsäure und 4 g Harnstoff gewinnt man nur 20—30 mg reine Harnsäure.

Das reine Product hat folgende Eigenschaften:

1. Es krystallisiert in mikroskopischen, dünnen, rhombischen Plättchen, die theilweise zu Rosetten gruppirt sind.

2. Es giebt mit Salpetersäure verdampft einen zwiebelrothen Fleck (Murexidreaction), der sich mit Ammoniak purpurroth mit Kalilauge violett färbt.

3. Es reducirt die Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung.

4. Die Elementaranalyse der bei 110° C. zum constanten Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

a) 0.0943 g Substanz gaben 27.3 ccm Stickstoff, gemessen bei 15.7° C. und 746 mm Barometerstand, entsprechend 33.17 pCt. Stickstoff.

b) 0.1304 g Substanz gaben 0.0324 g Wasser entsprechend 2.91 pCt. Wasserstoff und 0.1701 g Kohlensäure entsprechend 35.58 pCt. Kohlenstoff.

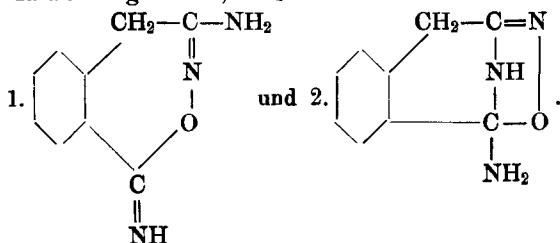
Berechnet	Gefunden
C 35.71	35.58 pCt.
H 2.39	2.91 »
N 33.33	33.17 »

550. Ferd. Tiemann: Zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime.

(VII. Mittheilung.)

[Aus dem Berl.-Univ.-Labor. No. DCCCLIV, vorgetr. in der Sitzung vom Verfasser.]

Vor einiger Zeit habe ich¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass das *o*-Cyanbenzylcyanid gegen Hydroxylamin ein sehr eigenartiges Verhalten zeigt. Wie man auch die Bedingungen der Einwirkung gestalten mag, immer reagirt nur 1 Molekül Hydroxylamin mit 1 Molekül *o*-Cyanbenzylcyanid, und die dabei gebildete Verbindung zeigt keineswegs das Verhalten eines Amidoxims, welches eine intakte Cyangruppe enthält, sondern Eigenschaften, welche deutlich anzeigen, dass die Cyan- und Amidoximgruppe mit einander in Wechselwirkung getreten sind. Ich habe darauf hingewiesen, dass die beiden Formeln



diesem Umstände Rechnung tragen.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2945 und 3124. Siehe auch G. Eichelbaum. Diese Berichte XXII, 2973.