

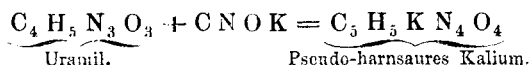
Die weiteren isolirten Bestandtheile der oben erwähnten Felsart habe ich jetzt in Arbeit und behalte mir vor, Weiteres über sie mitzutheilen.

Prag, im October 1873.

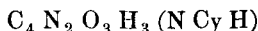
343. E. Mulder: Ueber die Synthese von Harnsäure und über Isoharnsäure.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

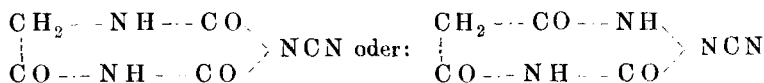
Wöhler und Liebig¹⁾ waren die ersten Chemiker, welche zur Synthese von Harnsäure Cyansäure auf Uramil einwirken liessen. Baeyer²⁾ ging aus von Kaliumcyanat und bekam bei Einwirkung auf Uramil keine Harnsäure, sondern einen von ihm Pseudo-Harnsäure genannten Körper:



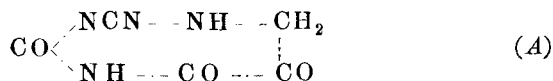
Die Säure ist also $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$ und enthält demnach H_2O mehr, wie Harnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Später sind, so weit mir bekannt ist, keine Untersuchungen in dieser Richtung mehr publicirt. Es sind jedoch viele Hypothesen über die Structur von Harnsäure gegeben. Schon Baeyer³⁾ nannte Harnsäure: Tartronecyanamid:



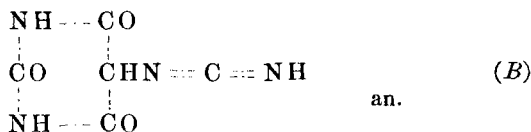
(hierüber später). Strecker⁴⁾ gab anfangs die Formel:



und später: ⁵⁾



Erlenmeyer⁶⁾ nimmt die Structurformel:



1) Ann. Ch. u. Ph. 26, 284.

2) Ann. Ch. u. Ph. 127, 3.

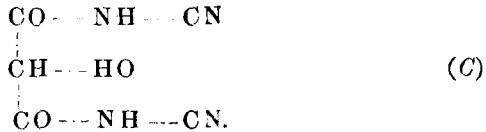
3) l. c. 235.

4) Z. f. Ch. XI, 364.

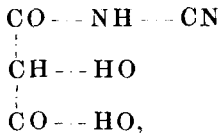
5) Lehrb. d. org. Ch. 1867, 800.

6) Z. f. Ch. XII, 176.

Für Kolbe ¹⁾ ist Harnsäure ein Derivat von Oxymalonylamin und wohl: Oxymalonylamin:



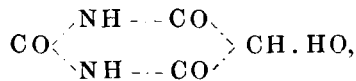
Nach Kolbe ist Dialursäure:



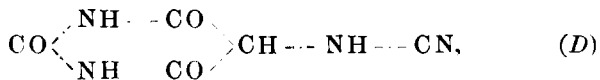
nämlich: Oxymalonylaminensäure.

Harnsäure ist also nach diesem Chemiker das Cyanamid von Dialursäure.

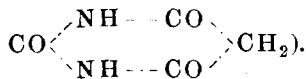
Nimmt man für Dialursäure die Formel, welche die Chemiker anzunehmen pflegen, nämlich:



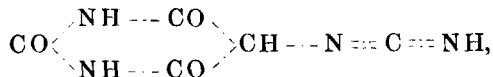
dann ist das Cyanamid dieser Säure:



die früher von mir adoptirte Formel ²⁾. Nach *D* ist also Harnsäure-dialursäures Cyanamid oder Cyanamidobarbitursäure (Barbitursäure ist

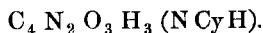


Nimmt man für Cyanamid nicht die Structurformel: $\text{NH}_2 \text{ --- } \text{CN}$, sondern: $\text{NH} \text{ --- } \text{C} \text{ --- } \text{NH}$ (Carbodiimid), so geht Formel *D* über in:

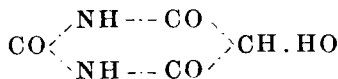


also in die Formel *B* von Erlenmeyer.

Baeyer (l. c.) nannte Harnsäure: Tartronylamin:



Da Dialursäure angesehen werden kann als Tartronylharnstoff:



¹⁾ J. f. pr. Ch. N. F. 1, 134.

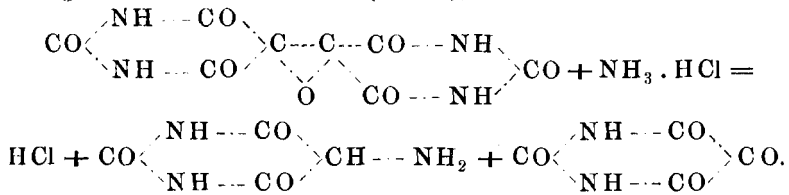
²⁾ Scheikundige Aanteekeningen uitgegeven door E. M. II, 31.

(Tartronyl = CO . CO . CH . HO), so folgt, dass in der jetzt gebräuchlichen chemischen Ausdrucksweise nach Baeyer Harnsäure so zu bezeichnen ist, wie in *D*.

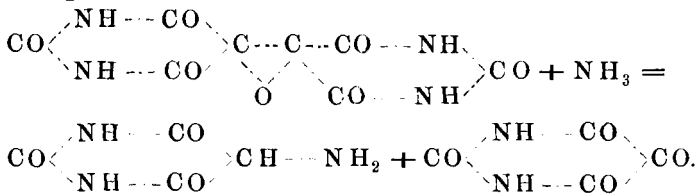
Hauptsächlich hat man die vier Structurformeln *A*, *B*, *C* und *D*.

Mit Rücksicht auf die Zerlegung von Harnsäure durch Salpetersäure in Dialursäure (die zu Alloxantin oder Alloxan oxydirt wird) und Harnstoff bekommen die Formeln *B* und *D* grosse Wahrscheinlichkeit. Durch diese Formeln scheinen die bekannten Thatsachen erklärt zu sein. Die grosse Stabilität von Harnsäure gegenüber Alkalien ist auch vielleicht wenig befremdend, da Harnsäure nach *D* als Cyanamidobarbitursäure angesehen werden kann, während Formel *B* nur eine geringe Modification enthält. Die bekannten Thatsachen sprechen, wie es scheint, mehr für Formel *B* und *D*, wie für *A*, welche weniger einfach ist, in so weit es sehr schwer sein dürfte, solche Kette synthetisch zu erhalten; jedenfalls muss man einen Anfang machen mit der Synthese einer Combination nach *B* und *D*.

Wie bekannt giebt Alloxantin beim Erhitzen in wässriger Auflösung mit Salmiak Dialuramid (Uramil), Alloxan und Salzsäure:

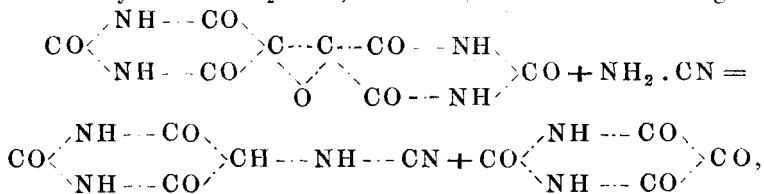


Da Salzsäure nicht an der Reaction Theil nimmt, wird also die Gleichung:



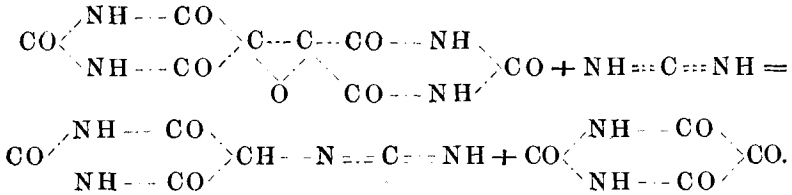
Bei dieser Reaction wird Salmiak und kein freies Ammoniak genommen, weil dieses störend auf Alloxan durch die Bildung von Mycomelinsäurem Ammoniak einwirkt.

Ist Cyanamid $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$, so könnte dies mit Alloxantin geben:



also eine Combination von der Formel *D*.

Ist dagegen Cyanamid: $\text{NH} \cdots \text{C} \cdots \text{NH}$ (Carbodiimid), so wäre:



Cyanamid (Carbodiimid) besitzt keine alkalische Reaction, ist also eine schwache Base, und Gefahr für eine secundäre Einwirkung auf Alloxan schien nicht zu befürchten zu sein. Das Cyanamid war mit Sorgfalt durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine ätherische Auflösung von Bromcyan hergestellt. Alloxantin war bereitet durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf reines Alloxan. Zwei Gramm Alloxantin wurden in einem Kolben in möglichst wenig Wasser durch Kochen aufgelöst und ein Gramm in wenig Wasser aufgelöstes Cyanamid hinzugefügt und stark gekocht. Bald wird ein schweres Pulver abgesetzt, das an Harnsäure erinnert und bei längerem Kochen sich nicht vermehrt. Es wurde warm filtrirt, gewaschen und getrocknet.

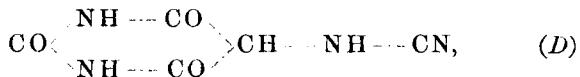
Die Analyse ergab:

	Die Formeln A, B, C und D		Uramil $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$
	fordern:		fordert:
Kohlenstoff	35.7	35.7	33.5
Wasserstoff	2.6	2.3	3.4
Stickstoff	33.1	33.3	29.3.

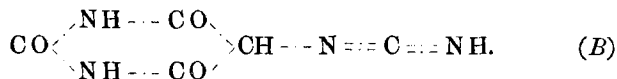
Die 2 Gramm Alloxantin gaben ungefähr 0.7 Gramm dieses Körpers. Bei einer zweiten Bereitung gaben sechs Gramm Alloxantin mit drei Gramm Cyanamid ungefähr 2 Gramm.

In der Mutterlauge war noch Cyanamid; Silbernitrat und Ammoniak gaben nämlich einen gelben Niederschlag (unauf löslich in Ammoniak). Daraus folgt zugleich, dass das Alloxantin zerlegt war; andernfalls müsste auch Silber ausgeschieden worden sein. Mit Schwefelwasserstoff wurde Schwefel abgeschieden, das Filtrat ergab mit Ferrichlorid und Ammoniak die Reaction auf Alloxantin; also war Alloxan vorhanden.

Beim Kochen der Mutterlauge mit einer neuen Quantität Alloxantin wurde von unserer Verbindung wieder ausgeschieden. Die Analyse und die Reactionen machen es höchst wahrscheinlich, dass Cyanamid auf Alloxantin dem Ammoniak analog einwirkt, und dass unsere Verbindung, welche ich vorläufig Isoharnsäure nennen will, wenn man für Cyanamid die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$ nimmt, ist:



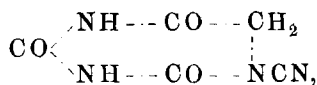
oder, wenn man das sogenannte Cyanamid als: $\text{NH} \equiv \text{C} \equiv \text{NH}$ (Carbodiimid) auffasst:



Ungefähr 2 Gramm Isoharnsäure wurden in verdünnter Potaschelauge aufgelöst und Salzsäure hinzugefügt. Es entstand ein gallertartiger Niederschlag, wie es bei der Fällung einer Lösung von Harnsäure in Potasche mit dieser Säure der Fall ist. Ein Ueberschuss von Salzsäure und Erwärmung machten jedoch den Niederschlag, wie es schien, nicht krystallinisch. Die Lösung von Isoharnsäure in Potasche giebt mit Silbernitrat sogleich einen schwarzen Niederschlag, wie Harnsäure. Isoharnsäure besitzt, wie Harnsäure, eine schwachsaure Reaction, wahrzunehmen nach dem Kochen mit Wasser, worin sie, wie Harnsäure, beinahe unlöslich ist.

Wenn unsere Verbindung, obwohl der Harnsäure sehr nahe stehend, keine Harnsäure ist, wie auch aus Reactionen hervorzugehen scheint, welche ich beobachtete, jedoch vor der Mittheilung noch mit grösseren Quantitäten wiederholen will, so scheint angenommen werden zu müssen, dass Harnsäure eine geschlossene Kette bildet, und das scharfe Auge von Strecker dürfte dann auch diesen Körper in der Hauptsache durchdrungen haben.

Tritt das Wasserstoffatom der Seitenkette (nach Formel *D* und *B*) in Verbindung mit CH , so bekommt man:



und dieses ist dann vielleicht die Structurformel der Harnsäure.

Das Studium der Isoharnsäure soll fortgesetzt werden. Ich bin augenblicklich hauptsächlich beschäftigt, auch das Verhalten der Hydurilsäure zum Cyanamid zu studiren.

Utrecht, 21. Oktober 1873.