

nähernd die aus dem Arginin berechnete Menge Guanidin darzustellen, ist diese Hypothese wohl endgültig von der Hand zu weisen.

Von grossem Interesse war für uns, festzustellen, ob ausser dem Guanidin sich noch andere Basen bei der Oxydation des Leims bilden. Wir säuerten deshalb das Filtrat vom Guanidinpikrat mit Phosphorsäure stark an, entfernten die Hauptmasse der überschüssigen Pikrinsäure mit Aether und fällten es mit Phosphorwolframsäure. Die reichliche Fällung wurde nach 24 Stunden abgesaugt und in der Kälte vorsichtig mit Baryt zersetzt. Es entwich dabei reichlich Ammoniak, irgend eine organische Base vermochten wir dagegen nicht nachzuweisen. Der ganze Niederschlag hatte jedenfalls nur aus Calcium-, Kalium- und Ammonium-Wolframaten bestanden. Nach Beseitigung dieser anorganischen Basen gab der Rest keine Fällung mit Phosphorwolframsäure. Es ist demnach beim Leim das Guanidin die einzige organische Base, die durch Oxydation mit Calciumpermanganat auftritt. Ob auch die anderen Eiweissstoffe sich in dieser Beziehung ebenso verhalten, ist natürlich noch eine offene Frage.

In einigen Vorversuchen haben wir den nach Entfernung des Oxamids etc. verbleibenden Rest namentlich hinsichtlich biuretgebender Substanz etwas näher untersucht. Es zeigte sich dabei, dass man schliesslich zu einem Syrup gelangte, der weder durch Phosphorwolframsäure, noch durch irgend ein anderes der »Peptone« fällenden Reagentien, abgesehen von Alkohol, niedergeschlagen wurde, aber noch intensive Biuretreaction gab. Wenn wir auch noch nichts Genaueres über diese biuretgebenden, den Rest bildenden Substanzen angeben können, so ist doch zweifellos, dass hier Körper vorliegen müssen, die nur ein kleines Molekül besitzen können.

71. Martin Schenck: Zur Kenntniss des Oxaluramids.

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 10. Januar 1905.)

Bei Versuchen, aus Alloxan nach bekannter Methode¹⁾ Oxaluramid durch Blausäure und Ammoniak darzustellen, beobachtete ich, dass die Ausbeute an Oxaluramid abhängig von der zugegebenen Ammoniakmenge war. Die grösste Ausbeute erhielt ich, wenn ich der Alloxanlösung einige ccm 12-proc. Blausäurelösung und danach Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction der Flüssigkeit zu-

¹⁾ Rosing und Schischkoff, Ann. d. Chem. 106, 255. -- Strecker, l. c. 113, 47.

fügte. Verwandte ich statt dessen einen starken Ueberschuss an Ammoniak, dann trat nur eine geringe Trübung der Reactionsflüssigkeit ein, die nach einiger Zeit vollkommen verschwinden konnte. Diese Erscheinung erklärte sich am einfachsten, wenn man annahm, dass durch das überschüssige Ammoniak das gebildete Oxaluramid sofort zersetzt und in leicht lösliche Körper übergeführt wurde. Versuche, die ich mit analysenreinem Oxaluramid in dieser Richtung anstellte, bestätigten die Annahme.

Es wurden 2 g Oxaluramid, das sich bei der Analyse als rein erwiesen hatte, denn es gaben

0.1670 g Sbst.: 45.5 ccm N (15°, 747 mm).

$C_3N_3O_3H_5$. Ber. N 32.1. Gef. N 31.7.

in starkes Ammoniak eingetragen. Der grösste Theil löste sich bereits in der Kälte, der Rest beim mässigen Erwärmen. Nachdem das Ammoniak auf dem Wasserbade verjagt worden war, hinterblieb eine in Wasser leicht lösliche Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Wasser aufgenommen und mit Kalkwasser alkalisch gemacht. Es fiel dabei oxalsaures Calcium aus. Das Filtrat davon wurde durch Ammoniumcarbonat vom Kalk befreit und zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Theil schmolz scharf unter Aufschäumen bei 226° wie oxaminsaures Ammonium. Aus ihm wurde durch Salzsäure die Oxaminsäure in Freiheit gesetzt. Dieselbe schmolz bei 210° und gab folgenden Stickstoffwerth:

0.1907 g Sbst.: 25.2 ccm N (12.5°, 734.7 mm).

$C_2H_3NO_3$. Ber. N 15.76. Gef. N 15.27¹⁾.

Der in Alkohol lösliche Theil des Rückstandes war Harnstoff. Derselbe wurde in das Nitrat übergeführt. Das Nitrat schmolz bei 163°²⁾ und gab folgenden Stickstoffwerth.

0.1463 g Sbst.: 43.4 ccm N (13.5°, 733.6 mm).

Ber. N 34.19. Gef. N 34.12.

Es entstehen demnach unter der Einwirkung von Ammoniak aus dem Oxaluramid Oxaminsäure, Harnstoff und Oxalsäure. Die Reactionen, die sich hierbei abspielen, werden jedenfalls durch folgende Formeln ausgedrückt: $C_3H_5N_3O_3 + H_2O = C_2H_3NO_3 + CO_2N_2H_4$. Die Bildung der Oxalsäure ist wahrscheinlich auf eine secundäre Reaction zurückzuführen, durch welche die entstandene Oxaminsäure zum Theil unter Einwirkung des starken Ammoniaks in oxalsaures Ammo-

¹⁾ Enthielt wohl etwas Oxalsäure beigemengt.

²⁾ Thiele und Uhlfelder, Ann. d. Chem. 303, 97.

nium übergeführt wird. Dementsprechend fiel bei qualitativen Versuchen der Nachweis der Oxalsäure öfter negativ aus.

Dagegen habe ich das Oxaluramid im Widerspruch zu anderen Angaben¹⁾ recht widerstandsfähig gegen heisses Wasser gefunden. 1 g Oxaluramid wurde in siedendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen gebracht. Das Oxaluramid krystallisirte in der Hauptsache unverändert aus, wie folgende Analyse zeigt.

0.1777 g Sbst.: 0.1813 g CO₂, 0.064 g H₂O.

C₃N₃O₃H₅. Ber. C 27.5, H 3.8.

Gef. » 27.8, » 4.0.

Des weiteren habe ich die Zersetzung des trocknen Oxaluramids beim Erhitzen näher untersucht. Wird Oxaluramid im Kölbchen stärker erhitzt, so entweichen zunächst Ammoniak und Wasser, während sich der Rückstand dunkel färbt. Darauf beginnt, während gleichzeitig stechende Dämpfe von Cyansäure entweichen, sich langsam in den kälteren Theilen des Kölbchens ein weisses Sublimat abzusetzen. Die letzten Reste des Rückstandes zu verflüchtigen, gelingt nur schwierig. Das Sublimat ist in heissem Wasser leicht löslich. Die Lösung giebt die Biuretreaction und mit ammoniakalischer Kupferlösung einen violetten, krystallinischen Niederschlag, besteht daher vermuthlich aus Cyanursäure und Biuret. Hierfür spricht auch die Analyse des aus Wasser umkrystallisirten Sublimates.

0.1454 g Sbst.: 0.144 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1368 g Sbst.: 39.6 ccm N (14°. 731.3 mm).

Cyanursäure. Ber. C 27.88, H 2.3, N 32.6.

Biuret. » » 23.26, » 4.9, » 40.8.

Gef. » 27.00, » 3.4, » 33.1.

Es bilden sich also beim trocknen Erhitzen des Oxaluramids Wasser, Ammoniak, Cyansäure, Cyanursäure und Biuret. Ob von diesen Körpern nicht das Biuret erst secundär wie die Cyansäure aus der Cyanursäure entstanden ist, möchte ich dahingestellt sein lassen. Es hat sich nämlich die meines Wissens bisher unbekannte Thatsache ergeben, dass, wenn man die gewöhnliche, krystallwasserhaltige oder angefeuchtete Cyanursäure sublimirt, das Sublimat stets kräftige Biuretreaction giebt. Es findet dabei wahrscheinlich folgende Umsetzung statt: $C_3N_3O_3H_3 + H_2O = C_2N_3O_2H_5 + CO_2$

¹⁾ Rosing und Schischkoff, l. c.