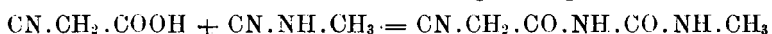


94. Fritz Baum: Über Harnstoffsalze organischer Säuren und Acylharnstoffe¹⁾.

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Bei Versuchen, den bisher noch nicht bekannten asymmetrischen Cyanacetyl-methyl-harnstoff, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, darzustellen, wurde die unerwartete Beobachtung gemacht, daß Cyan-essigsäure und Methyl-cyanamid heftig auf einander einwirken. Molekulare Mengen beider Substanzen mit einander gemischt, erhitzen sich nach kurzem Stehen stark und erfahren unter explosionsartigem Aufkochen größtenteils Zersetzung²⁾. Wendet man Äther als Verdünnungsmittel an, so kommt die Lösung nach kurzer Zeit ins Sieden, und es scheiden sich reichlich Krystalle ab, die die Zusammensetzung eines Cyanacetyl-methyl-harnstoffs besitzen. Derselbe ist mit dem symmetrischen, zuerst von Traube durch Kondensation von Cyanessigsäure und Methylharnstoff mittels Phosphoroxychlorid dargestellten Cyanacetyl-methyl-harnstoff, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, identisch, da er sich wie dieser durch die bekannte Traubesche Reaktion in das 3-Methylxanthin und weiter in das 3,7-Dimethylxanthin (Theobromin) überführen ließ³⁾.

Die zwischen Cyanessigsäure und Methylcyanamid sich abspielende Reaktion findet demnach durch die Bruttogleichung



ihren Ausdruck, für die sich nicht ohne weiteres eine plausible Erklärung finden ließ.

Es ist zwar bekannt, daß aliphatische Säurenitrile mit organischen Säuren sekundäre Säureamide bilden, z. B. $\text{CN} \cdot \text{CH}_3 + \text{CO} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$ ⁴⁾, doch darf zwischen diesen Nitrilen und Cyanamiden für den vorliegenden Fall wohl kaum eine Parallele gezogen werden.

Auffallend war, daß die Ausbeute an Methylcyanacetylharnstoff bei der scheinbar so glatt verlaufenden Reaktion sich nur auf ca. 50%^o

¹⁾ Die in Nachfolgendem mitgeteilten Versuche sind bereits im Jahre 1903/04 im Laboratorium der Wiener Allgemeinen Poliklinik ausgeführt worden. Dem Direktor, Hrn. Professor Dr. Julius Mautner, möchte ich für das mir hierbei jederzeit bewiesene freundliche Entgegenkommen auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank sagen.

²⁾ Methylcyanamid lagert sich schon beim Erwärmen für sich auf 50–60° unter sehr heftiger Reaktion in sein trimolekulares Polymeres um.

³⁾ Vergl. diese Berichte **83**, 3047 [1900].

⁴⁾ Vergl. W. König, Chem. Zentralbl. **1904**, I, 639.

belieft; im Äther blieb ein in Wasser und Alkohol gleichfalls leicht löslicher Rest zurück, der auch nach wochenlangem Stehen keine Neigung zum Krystallisieren zeigte. Inzwischen wurden zur Aufklärung der Reaktion noch andere Säuren und Cyanamide auf einander zur Einwirkung gebracht, und zwar außer Cyanessigsäure noch Chloressigsäure und an Stelle von Methylcyanamid Cyanamid und Phenylcyanamid.

Molekulare Mengen Cyanessigsäure und Cyanamid mischten sich unter deutlicher Abkühlung. Nach längerem Stehen ließen sich aus dem Reaktionsprodukt leicht größere Mengen einer in Wasser und Alkohol leicht löslichen Substanz isolieren, die nach dem Schmelzpunkt mit dem Cyanacetyl-cyanamid identisch zu sein schien). Auch in wäßriger Lösung war der Reaktionsverlauf ein gleicher, doch trat in konzentrierter Lösung mitunter nach längerem Stehen starke Selbsterwärmung bis zum Aufsieden ein. In solchen Fällen konnten Cyanacetyl-harnstoff und Harnstoff isoliert werden, jedoch kein Cyanacetylcyanamid. Aber auch die zuerst als solches angesehene Substanz erwies sich bei der näheren Untersuchung als etwas anderes, nämlich es war cyanessigsaurer Harnstoff.

Aus Phenylcyanamid entstand sowohl bei der Einwirkung von Cyanessigsäure wie auch von Chloressigsäure Phenylharnstoff. Die Reaktionsprodukte zwischen Chloressigsäure und Cyanamid, bezw. Methylcyanamid konnten wegen ihrer Löslichkeit und schwerer Krystallisierbarkeit größtenteils nicht getrennt werden; nur Chloracetylmethylharnstoff wurde isoliert.

Mittlerweile war es geglückt, aus den Mutterlaugen von der Einwirkung der Cyanessigsäure auf Methylcyanamid ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen, das seinem Verhalten und der Analyse nach cyanessigsaurer Methylharnstoff war.

Diese Beobachtungen ließen erkennen, daß bei der Einwirkung der genannten Säuren und Cyanamide auf einander in erster Linie Hydratation des Cyanamids zum Harnstoff und weiter eventuell Bildung des organischsauren Harnstoffsalzes eintritt. Aus letzterem wird dann unter Umständen noch Wasser abgespalten unter Bildung eines Acylharnstoffs. Die ersten zwei Reaktionen entsprechen dem bekannten Verhalten dieser Verbindungen. Cyanamid wird durch Mineralsäuren (z. B. 50-prozentiger Schwefelsäure) in Harnstoff verwandelt. Diese Hydratisierung wird hier durch organische Säuren bewirkt, in diesem Falle auch bei Abwesenheit von Wasser und auch bei Ausschluß eines Lösungsmittels. Darauf tritt in einigen Fällen die gleichfalls bekannte

¹⁾ Vergl. D. R. P. 151597. Frdl. VI, 683.

Salzbildung zwischen Harnstoff und Säure ein. Nachdem letzteres nicht ohne Mühe erkannt worden war, konnte der Beweis dafür leicht durch die Bildung dieser Harnstoffsalze aus ihren Komponenten erbracht werden. Es wurde das Verhalten von Essigsäure, Chlor- und Cyanessigsäure gegen Harnstoff, Methyl-, Dimethyl- und Phenylharnstoff geprüft und die leicht verständliche Tatsache gefunden, daß die Salzbildung zwischen diesen Säuren und Harnstoffen von der relativen Affinität der beiden Komponenten abhängt. Mit Essigsäure ist in keinem Falle Salzbildung erzielt worden, die starke Cyanessigsäure dagegen bildet mit allen Harnstoffen Salze, während die schwächere Chloressigsäure sich nicht mit Harnstoff und Phenylharnstoff, wohl aber mit den Alphyharnstoffen verbindet. Die Erwartung, daß dieses Salzbildungsvermögen für das Verhalten der betreffenden Harnstoff-Säuregemenge gegen wasserentziehende Mittel von Bedeutung ist, fand durch das Verhalten derselben gegen Acetanhydrid ihre Bestätigung. Wo eine Salzbildung stattfindet, geht das Salz analog der Bildung der Säureamide aus den Ammoniumsalzen durch Wasserabspaltung in den Acylharnstoff über. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf molekulare Mengen Cyanessigsäure und Harnstoff oder seiner Alkylderivate entstehen daher die entsprechenden Cyanacetylharnstoffe, aus Chloressigsäure und Methylharnstoff Chloracetylmethylharnstoff, dagegen aus Chloressigsäure und Harnstoff oder Phenylharnstoff der Acetylharnstoff, bezw. Phenylacetylharnstoff.

Von experimentellen Einzelheiten bezüglich der Salzbildung sei Folgendes angeführt:

Eine Schmelze aus molekularen Mengen Chloressigsäure und Harnstoff wird durch Ausziehen mit Äther, welcher nur die Säure aufnimmt, nahezu quantitativ in ihre beiden Bestandteile zerlegt.

Eine Schmelze aus molekularen Mengen Chloressigsäure und Methylharnstoff erstarrt zu einer mit etwas sirupöser Mutterlauge durchsetzten Krystallmasse. Die auf Ton gestrichenen Krystalle gehen beim Übergießen mit Äther teilweise in Lösung, der Rückstand, in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, läßt Nadeln von Methylharnstoff ausfallen. In der ätherischen Lösung bleibt der chloressigsäure Methylharnstoff mit 2 Säureäquivalenten. Seine Isolierung ist schwierig und gelingt eher, wenn man von einer Schmelze von 1 Mol. Methylharnstoff und 2 Mol. Chloressigsäure ausgeht.

Die auf Ton abgepreßten Krystalle zeigen den Schmp. 27.5—30°. Sie lösen sich vollständig in Äther, die ätherische Lösung wird auch durch vorsichtigen Zusatz von niedrig siedendem Ligroin (30—35°) nicht gefällt; durch mehr wird eine geringe ölige Abscheidung bewirkt. In absolutem Alkohol löst sich die Schmelze sehr leicht und wird durch viel Äther nicht gefällt. (1 Teil Methylharnstoff löst sich in ca. 1380 Teilen Äther). Durch Eindunsten der Äther-Ligroin-Lösung über Schwefelsäure im Vakuum scheiden sich

breite, fächerförmige Krystalle aus, die durch Abpressen auf Ton von noch vorhandener Mutterlauge befreit und so analysiert wurden.

Bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Phenolphthalein wurde für 1 cem verbraucht 0.0129 g Substanz, von aus der alkoholischen Lösung in gleicher Weise erhaltenen Krystallen 0.0126 g, während sich für die Verbindung $C_2H_6ON_2 \cdot 2 ClCH_2 \cdot COOH$ 0.01315 g berechnet. Mangels eines geeigneten Krystallisations- und Trennungsmittels konnte die Verbindung nicht in reinem Zustande dargestellt werden; sie schmilzt bei etwa 29—30°.

Mit Dimethylharnstoff bildet Chloroessigsäure sowohl bei Anwendung von einem wie auch von 2 Mol. eine Schmelze, die auch bei starkem Abkühlen flüssig bleibt, sich in Äther löst und durch andere Lösungsmittel wieder nur ölig ausgeschieden wird. Es gelang daher nicht, ein Salz in reiner Form zu isolieren, die Bildung desselben erscheint aber nach den veränderten Löslichkeitsverhältnissen sichergestellt.

Molekulare Mengen Cyanessigsäure und Harnstoff bilden eine Schmelze, die bei 71—74° nach vorhergehendem Sintern bereits von 54° an schmilzt. In absolutem Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, läßt sie Harnstoff ausfallen. Aus der Mutterlauge krystallisiert bei langsamem Verdunsten der cyanessigsäure Harnstoff mit 2 Mol. Säure. Die Krystalle schmelzen auch nach wiederholtem Umkrystallisieren unscharf, und die durch Äther ausgefallte Menge Harnstoff beträgt kaum die Hälfte des überschüssigen halben Mol. Es scheint demnach auch ein Harnstoffsalz mit 1 Mol. Säure vorhanden zu sein, dessen Isolierung allerdings noch nicht gelungen ist.

Aus einer Schmelze von 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. Cyanessigsäure erhält man das Salz $CH_4ON_2 \cdot 2 CN \cdot CH_2 \cdot COOH$ in schönen, derben Krystallen, die aus Alkohol unter Zusatz von Äther oder auch aus Chloroform unter Zusatz von Aceton umkrystallisiert werden können und bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge der obigen Formel entsprechen. Schmp. 94—95°.

Dieselben Krystalle werden erhalten, wenn man Cyanamid und Cyanessigsäure zusammenbringt. 2.1 g Cyanamid und 4.3 g Cyanessigsäure wurden mit einander gemischt. Die Mischung erfolgte unter starker Abkühlung und unter Verflüssigung. Die Schmelze wurde in 18 g trockenem Äther klar gelöst. Nach 24 Stunden hatten sich Krystalle abgeschieden, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen auf Ton 1.65 g wogen; sie schmolzen nach Erweichen bei 88° von 93—95° (A). Das eingeeengte Filtrat gab 1.35 g Krystalle (B), die unscharf bei 81—85° schmolzen. Die letzte Mutterlauge, aufs neue eingeeengt und der erstarrte Rückstand mit Äther verrührt, gab, auf Ton gestrichen, 1.47 g, die bei 83° erweichten und bei 93—95° schmolzen (C).

Die Krystalle A wurden nochmals aus Chloroform unter Zusatz von etwas Aceton umkrystallisiert. Es wurde dann für 1 cem $\frac{1}{10}$ -n. Lauge verbraucht 0.01153 g, von den Krystallen B 0.0123 g und von den Krystallen C 0.0118 g (ber. 0.0115 g).

Methylharnstoff und Cyanessigsäure. Eine Schmelze derselben in molekularem Verhältnis bildet einen festen, strahligen Krystallkuchen. Das Rohprodukt schmilzt bei 41—41.5° unter Sintern von 40° an. Auf 1 cem

$\frac{1}{10}$ -n. Lauge werden 0.01672 g Substanz (auf Ton abgepreßt), verbraucht, während sich 0.0159 g für $\text{CH}_4\text{ON}_2\cdot\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ berechnen. Die Schmelze löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol und gibt auf Zusatz von Äther nach Abfiltrieren einer geringen flockigen Verunreinigung eine klare Lösung, die auch auf Zusatz des mehrfachen Volumens Äther klar bleibt. Über Schwefelsäure eingedunstet, hinterläßt sie einen wasserhellen Sirup, der durch Impfen krystallinisch erstarrt. Von den abgepreßten Krystallen wird für 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge 0.0163 g verbraucht.

Mit 2 Mol. Cyanessigsäure bildet der Methylharnstoff eine Schmelze, die beim Verrühren mit Äther größtenteils in Lösung geht, während sich unterhalb derselben eine geringe Menge eines dicklichen Öls abscheidet. Die ätherische Lösung wurde für sich verdunsten gelassen, und der Rückstand erstarrte nach 2—3 Tagen zu breiten, strahlig-blättrigen Krystallen, die nach dem Abpressen von $54\text{--}56\frac{1}{2}^\circ$ schmolzen, nach Sintern von etwa 50° . 0.0121 g wurden für 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge verbraucht (ber. 0.0122 g).

Das ölige Produkt begann nach dem Impfen mit diesen Krystallen ebenfalls zu krystallisieren; Schmp. $54\frac{1}{2}\text{--}57\frac{1}{2}^\circ$, nach Sintern von $53\frac{1}{2}^\circ$. Bei der Analyse wurde für 1 ccm verbraucht 0.0125 g.

Das Salz ist in den meisten organischen Solvenzien sehr leicht löslich und konnte deshalb nicht in reinem Zustande gewonnen werden, da die beigemengten Verunreinigungen sich in den Löslichkeitsverhältnissen zu wenig von ihm unterschieden.

Wie die Chloressigsäure bildet auch die Cyanessigsäure mit Dimethylharnstoff sowohl im Verhältnis 1:1 wie 2:1 ölige Schmelzen, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht festwerden und sich in Äther klar lösen. Aus der ätherischen Lösung der Schmelze 1:1 wurde durch Zusatz von niedrig siedendem Ligroin wieder ein Öl abgeschieden, das durch fortgesetztes Waschen mit Äther-Ligroin krystallinisch wurde. Die Krystalle erwiesen sich als Dimethylharnstoff. Die Äther-Ligroin-Lösung hinterließ beim Verdunsten einen nicht krystallisierenden Sirup.

Infolge der experimentellen Schwierigkeiten lassen sich aus diesen Versuchen nicht Schlüsse von zwingender Beweiskraft ziehen, doch wird man das Ergebnis derselben dahin zusammenfassen dürfen, daß bei der schwächeren Chloressigsäure nur 2 Äquivalente 1 Mol. Harnstoff und zwar nur den Methyl- und Dimethylharnstoff unter Salzbildung zu binden vermögen, daß dagegen die Cyanessigsäure außer mit diesen auch mit Harnstoff und nicht nur mit zwei, sondern auch mit einem Äquivalent Salze bildet.

Nach den Angaben im »Beilstein« bildet der Harnstoff hauptsächlich Salze mit einem oder 2 Äquivalenten Säure. Von starken Säuren, wie Salz-, Salpeter-, Oxal- oder Trichloressigsäure, bindet 1 Äquivalent, von schwächeren Säuren, wie Malon- oder Äpfelsäure, binden 2 Äquivalente 1 Mol. Harnstoff. Von einzelnen Säuren sind auch Salze beider Typen beschrieben. Anscheinend tritt hier eine Gesetzmäßigkeit zutage, nach der die Existenz und Zusammensetzung dieser

Harnstoffsalze von der Affinität der Säuren abhängt. Die mit Chloraussigsäure und Cyanessigsäure gemachten Erfahrungen können als Stütze dieser Anschauung herangezogen werden, die einer näheren Prüfung wert wäre.

Die Verwendung von Acetanhydrid zur Darstellung von Cyanacetylharnstoffen aus Cyanessigsäure und Harnstoffen bietet einen bequemeren Weg als die zuerst von Mulder, dann von W. Traube angewandten Phosphorhalogene. Mulder¹⁾ ließ Phosphorpentachlorid auf Cyanessigsäure einwirken und das isolierte, rohe Säurechlorid auf Harnstoff. Traube²⁾ fügte zuerst zu dem erwärmten und wieder abgekühlten Gemenge von Cyanessigsäure und Phosphoroxychlorid direkt den Harnstoff hinzu, später zu dem eventuell in Pyridin gelösten Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure das Phosphoroxychlorid. Letztere Arbeitsweise ist mit der vorübergehenden, einer Vereinfachung des Mulderschen Verfahrens³⁾, nicht mehr identisch, sondern von ihr im Prinzip verschieden, weil hier zunächst Salzbildung zwischen Säure und Harnstoff der Einwirkung des Phosphoroxychlorids vorangeht. Diese Salzbildung erklärt auch die auffallende Tatsache, daß bei der Kondensation von Cyanessigsäure und Methylharnstoff ausschließlich das symmetrisch substituierte Derivat entsteht, da durch sie die Bindung der beiden Moleküle nach einer bestimmten Richtung hin festgelegt ist.

Es sei noch erwähnt, daß mit Hilfe des Acetanhydridverfahrens zum ersten Male die Darstellung des Cyanacetyl-dimethylharnstoffs gelungen ist. Traube hat bei seinen Versuchen nur das cyclische Isomere⁴⁾ isoliert, und Mulder hat nach den mitgeteilten Eigenschaften ohne Zweifel auch nur diese Verbindung in Händen gehabt, da die in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 78° schmelzende offene Verbindung, wie sich zeigte, gegen alkalische Agenzien sehr empfindlich ist und sehr leicht in das cyclische Isomere umgelagert wird.

Bei der Kondensation molekularer Mengen Cyanessigsäure und Harnstoff bzw. Methylharnstoff mit einem kleinen Überschuß von Acetanhydrid scheidet sich das entstandene Cyanacetylderivat beim Erwärmen auf dem Wasserbade schon nach kurzer Zeit direkt aus der heißen Lösung aus. Dagegen bleibt Cyanacetyl-dimethylharnstoff auch beim Erkalten in Lösung. Diese wird durch Äther nicht gefällt, selbst nachdem ein größerer Teil des Eisessigs durch Destillation entfernt, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und aufs neue mit Äther versetzt wurde. Bei wiederholten

¹⁾ Diese Berichte **12**, 466 [1879].

²⁾ Vergl. diese Berichte **33**, 3043, 3047, 3052 [1900].

³⁾ Vergl. diese Berichte **33**, 1380 [1900].

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 3052 [1900]

Waschen mit verdünnter Sodalösung erfüllte sich die ätherische Lösung plötzlich mit einem dicken Krystallbrei von cyclischem Cyanacetyldimethylharnstoff, an seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und durch die charakteristische Nitrosoreaktion als solcher erkennbar. Auch als das Waschen mit einer Bicarbonatlösung nur in geringem Überschusse ausgeführt wurde, zeigte sich die gleiche Erscheinung. Als aber die ursprüngliche Reaktionslösung durch Erwärmen im Wasserbade unter vermindertem Druck von Eisessig und Acetanhydrid fast vollständig befreit und der Rückstand in Alkohol aufgenommen wurde, schied sich nach einiger Zeit und nach Zusatz von etwas Äther der Cyanacetyldimethylharnstoff in großen, derben, 4- und 6-seitigen, flachen, schrägen Krystallen aus. Die Krystalle waren auch in Wasser leicht löslich, die wäßrige Lösung gab keine Spur einer Nitrosoreaktion, beim Erhitzen unter Zusatz von einigen Tropfen Bicarbonatlösung schied sich jedoch schon aus der heißen Lösung nach kurzer Zeit die viel schwerer lösliche cyclische Verbindung ab.

Der Cyanacetyldimethylharnstoff ist in der Wärme in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig sehr leicht, in Benzol gut löslich (1 Teil in weniger als 8 Teilen), sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. Bei Zimmertemperatur löst er sich sehr leicht in Aceton, ferner löst sich 1 Teil ungefähr in 4.3 Teilen Wasser, in 21.4 Teilen Alkohol, in 65.6 Teilen Benzol und in 235 Teilen Äther. Sehr gut ausgebildete Krystalle erhält man beim Auflösen in wenig Aceton und Versetzen der klar filtrierten Lösung mit Äther bis zur beginnenden Trübung. In einigen Stunden kommen dann prächtige, glashelle, monokline, flache Säulen heraus; Schmp. 77.5—78.5°.

0.1075 g Sbst.: 25.1 ccm N (18.5°, 763 mm).

$C_6H_9O_2N_3$. Ber. N 27.10. Gef. N 27.42.

Mulder gibt an, daß der von ihm dargestellte Cyanacetyldimethylharnstoff ohne Zersetzung und ohne zu schmelzen bis 260° erhitzt werden konnte. Ein besonderer Versuch zeigte, daß die offene Verbindung über ihren Schmelzpunkt ohne Veränderung bis zu 210—220° erhitzt werden kann und dann sich zersetzt. Es ist demnach ausgeschlossen, daß Mulder den offenen Cyanacetyldimethylharnstoff in Händen gehabt hatte: sein Produkt war offenbar der cyclische Harnstoff.

Aus den cyanessigsäuren Harnstoffsalzen läßt sich nicht, wie bei den Ammoniumsalzen, durch bloßes Erhitzen Wasser unter Bildung der Cyanacetylderivate abspalten, da bereits früher bei etwa 130° eine Zersetzung, wie es scheint, unter Spaltung der Cyanessigsäure in Acetonitril und Kohlensäure, eintritt, die beim Erhitzen der Säure für sich erst über 160° erfolgt.

Die Bildung von Cyanacetylmethylharnstoff aus Cyanessigsäure und Methylcyanamid, d. h. die Reaktion, welche den Anstoß zu den oben mitgeteilten Beobachtungen gab, hat durch diese bis zu einem gewissen Grad ihre Aufklärung gefunden. Es erfolgt zunächst Hydratisierung des Methylcyanamids zum Methylharnstoff, dann Bildung des cyanessigsäuren Methylharnstoffs, der durch weitere Wasserabspaltung

in symmetrischen Cyanacetylmethylharnstoff übergeht. In welcher Weise hierbei zuerst die Hydratisierung und zum Schluß die Wasserentziehung erfolgt, bleibt noch aufzuklären. Die Annahme ist gestattet, daß eine intermediäre Bildung des noch hypothetischen Cyanessigsäureanhydrids stattfindet. Das Verhalten der Chloressigsäure könnte in dieser Beziehung vielleicht Aufschluß bringen.

Sowohl die Umsetzung von Cyanamiden mit Cyanessigsäure¹⁾ als auch die Kondensation von Harnstoffen und Cyanessigsäure mittels Säureanhydriden zu Cyanacetylharnstoffen²⁾ ist bereits vor einiger Zeit in zwei Patentschriften der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, beschrieben worden.

Die in der ersten Patentschrift gegebene Interpretation der Reaktion zwischen Cyanamiden und Harnstoffen ist nach den oben gemachten Mitteilungen richtig zu stellen, insbesondere die Angabe, daß der bei Einwirkung von Cyanamid und Cyanessigsäure auf einander entstehende Körper Cyanacetyl-cyanamid sei. Vielmehr ist es cyanessigsaurer Harnstoff.

In der zweiten Patentschrift mußte es als überraschend bezeichnet werden, daß bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf ein Gemenge von Harnstoff und Cyanessigsäure nicht Acetylharnstoffe entstehen, sondern Cyanacetylharnstoffe. Dies hat durch die Beobachtung, daß in dieser Mischung nicht ein Gemenge, sondern ein Salz vorliegt, seine einfache Erklärung gefunden.

95. Fritz Baum:

Zur Kenntnis der Traubeschen Pyrimidin-synthese.

[Mitteil. aus dem Wissenschaftl. Privatinstitut von Dr. Paul Hoering Berlin.]

(Eingegangen am 24. Januar 1908.)

Bekanntlich ist es W. Traube geglückt, durch Verwendung von Cyanessigsäure eine Reihe von 4-Aminopyrimidinen leicht zugänglich zu machen, die sich sehr glatt weiter in verschiedene Purinderivate überführen lassen³⁾. Bei der Kondensation von Guanidin, von Amidinen und von Thioharnstoffen mit Cyanessigsäureester unter Einwirkung von Natriumäthylat bilden sich diese Pyrimidinderivate unmittelbar. Den durch Kondensation von Cyanessigsäure und Harnstoff

¹⁾ D. R. P. 167 138; vergl. Chem. Zentralblatt 1906, I, 797.

²⁾ D. R. P. 175 415; vergl. Chem. Zentralblatt 1906, II, 1590.

³⁾ Ann. d. Chem. 331, 64 [1904].