

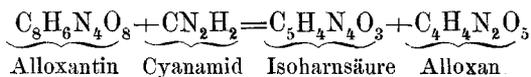
## Über Cyamidoamalinsäure.

Von **Rudolf Andreasch**.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1882.)

Durch Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin erhielt E. Mulder<sup>1</sup> die Isoharnsäure nach dem Schema:



Da mir eine grössere Menge von Tetramethylalloxantin zu Gebote stand, so gedachte ich, an diesem Körper dieselbe Reaction zu studiren, wobei, ein analoger Verlauf des Processes vorausgesetzt, die Dimethylisoharnsäure zu erwarten gewesen wäre.

4 Grm. Amalinsäure wurden mit 2 Grm. Cyanamid und etwa 100 C. C. Wasser in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt. Unter schwacher Kohlensäureentwicklung, die von einer Nebenzersetzung des Tetramethylalloxantins herrührt, löste sich dasselbe allmählig auf, und die heiss filtrirte, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit schied beim Erkalten ein aus kurzen Prismen zusammengesetztes, farbloses Krystallpulver ab, welches die Amalinsäurereaction mit Baryt nicht mehr zeigte. Die Mutterlauge liefert bei langsamen Eindampfen noch weitere Mengen dieses Productes, aber von geringerer Reinheit und meist gelblicher Färbung, bei zu weit fortgesetztem Concentriren tritt schliesslich ein intensiver Isonitrilgeruch auf.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, stellte die Substanz kurze Nadelchen von starkem Glanze dar; bei langsamerem Eindunsten auf dem Wasserbade erhält man wohl auch längere Prismen.

Der Körper ist in Alkohol und Äther unlöslich, schwer löslich in kaltem Wasser, wird aber von kochendem ziemlich reichlich

<sup>1</sup> Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 6. 1236 und 7. 1633.

aufgenommen. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen, da sich die Substanz beim Erhitzen unter Entwicklung purpurrother Dämpfe und der Bildung eines gleichgefärbten Sublimates zersetzt. Selbst schon während des Trocknens bei 90 oder 100° färbt sie sich merklich roth, wesshalb die Analysen mit exsiccator-trockener Substanz ausgeführt wurden.

Die Ausbeute aus obiger Menge beträgt ungefähr 2·5 Grm. Die Analyse lieferte erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren der Substanz übereinstimmende und zu einer einfachen Formel führende Zahlen.

1. 0·2528 Grm. exsiccator-trockener und einmal umkrystallisirter Substanz gaben im Schiffchen mit vorgelegtem Kupfer verbrannt 0·3855 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·0925 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
2. 0·251 Grm. mehrfach umkrystallisirter Substanz gaben 52 C. C. N. bei 727<sup>mm</sup> Barometerdruck und 19° C.
3. 0·222 Grm. Substanz einer anderen Darstellung verbrauchten, mit Zucker und Natronkalk verbrannt, 13·1 C. C. Säure, wovon 1 C. C. = 3·81 Mgrm. N, entsprechend 0·0499 Grm. N.
4. 0·252 Grm. Substanz gaben 0·385 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·091 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .
5. 0·2384 Grm. Substanz verbrauchten 13·8 C. C. Säure obiger Stärke, entsprechend 0·05258 Grm. N.
6. 0·232 Grm. Substanz gaben 0·359 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0·086 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Oder in Percente umgerechnet:

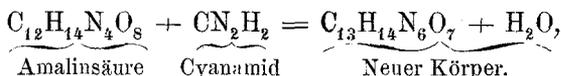
	Gefunden						
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel
C...	41·59 <sup>1</sup>	—	—	42·75	—	42·24	42·50
H...	4·07	—	—	4·01	—	4·14	4·07
N...	—	23·02	22·48	—	22·74	—	22·75

Diese Zahlen führen zu der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_7$ , welche erfordert:

	Berechnet		Gefunden
$\text{C}_{13}$ . . . .	156	42·62	42·50
$\text{H}_{14}$ . . . .	14	3·83	4·07
$\text{N}_6$ . . . .	84	22·95	22·75
$\text{O}_7$ . . . .	112	30·60	30·68
	366	100·00	100·00

<sup>1</sup> Diese Kohlenstoffbestimmung wurde bei der Berechnung des Mittels weggelassen.

Ein Körper dieser Zusammensetzung leitet sich von der Amalinsäure durch einfache Addition von Cyanamid und Austritt von Wasser ab:



und derselbe kann demnach als Cyamidoamalinsäure bezeichnet werden.

Die Cyamidoamalinsäure wird von Ammoniak langsam ohne Farbenänderung aufgelöst, auf Zusatz von Silberlösung und Erwärmen tritt Reduction ein. In Laugen löst sich die Substanz viel leichter, und die Lösung reducirt Silber schon in der Kälte, rascher und vollständiger beim Erhitzen. Auch Mineralsäuren nehmen die Cyamidoamalinsäure, deren Lösung selbst neutral reagirt, schon in der Kälte auf, ob ohne Veränderung, konnte wegen der verhältnissmässig schweren Zugänglichkeit der Substanz nicht entschieden werden. Beim Kochen mit Lange tritt der Geruch nach Methylamin auf, gleichzeitig wird Oxalsäure gebildet.

Es kann als auffallend hervorgehoben werden, dass die Reaction zwischen Amalinsäure und Cyanamid nicht in der Weise sich vollzieht, wie sie Mulder <sup>1</sup> für das nicht methyilirte Alloxantin gefunden hat, indem dabei keine Abspaltung von Dimethylalloxan eintritt, sondern sich die beiden Körper einfach unter Wasseraustritt vereinigen.

Dieses verschiedene Verhalten von sich sonst so nahestehenden Verbindungen veranlasste mich, die Isoharnsäure Mulder's von Neuem darzustellen.

Das Product wurde nicht ganz farblos erhalten, sondern hatte einen schwach violetten Ton. Die weiteren Eigenschaften und auch die Zusammensetzung (eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab 33.69 % berechnet für  $C_5H_4N_4O_3$  33.33% N) stimmten mit den Angaben Mulder's überein.

<sup>1</sup> l. c.