

380. E. Mulder: Ueber Uroxansäure und Allantoxansäure.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Strecker bekam durch Auflösen von Harnsäure in Kalilauge, und indem er diese Auflösung unter dem Einfluss kohlenstofffreier Luft sich selbst überliess, nach Fällung mit Essigsäure ein Kaliumsalz der durch ihn entdeckten Oxonsäure: $C_4 H_5 N_3 O_4$, so auch Medicus¹⁾, der diese Arbeit Strecker's nach dessen Tode veröffentlichte und erweiterte. Medicus erlangte auf diesem Wege einmal eine Kaliumverbindung eines anderen Körpers, durch Strecker von Oxonsäure abgeleitet, nämlich von Glyoxolylharnstoff: $C_3 H_4 N_2 O_3$. Es ist merkwürdig, dass ich früher augenscheinlich dieselbe Methode zur Darstellung von Uroxansäure²⁾ anwendete. Beim ersten Versuch wurde Harnsäure in verdünnter Kalilauge gelöst und die Lösung in ein Fläschchen gefüllt, das zur Abhaltung von Kohlensäure mit einem mit Stückchen Kaliumhydroxyd gefüllten Röhrchen versehen war. Nach drei Monaten war die Harnsäure zersetzt, und wurde die Lösung allmählig mit Essigsäure sauer gemacht, sodann etwas Alkohol zugefügt, wodurch eine gallertartige, nach dem Trocknen zwischen Filtrirpapier schön seidenglanzende Masse abgeschieden wurde. Bei dieser Bereitung waren keine Proportionen aufgezeichnet worden, wohl aber bei der folgenden, wobei von 100 Gr. Harnsäure ausgegangen, 1200 CC. Wasser und 310 Gr. Kalilauge von 1.34 spec. Gew. hinzugefügt und die Lösung wie früher behandelt wurde. Nach einem halben Jahre (es war im Winter) war die Harnsäure nicht merklich zersetzt, und wurde der Lösung 1200 CC. Wasser und ferner 310 Gr. Kalilauge wie oben zugefügt. Ein Theil (A) dieser Lösung wurde in eine darauf zugeschmolzene Glasröhre gethan (siehe später). Nach Verlauf von fünf Monaten war die Harnsäure in der Flasche ganz zersetzt und wurde mit Essigsäure und Alkohol ein Körper erhalten, welcher sich wie der beim ersten Versuch erhaltene verhielt, in beiden Fällen ausgehend von beliebigen Quantitäten Harnsäure, Kaliumhydroxyd und Wasser, während die 100 Gr. Harnsäure ungefähr 40 Gr. eines Salzes gaben, welches sich wie uroxansaures Kalium verhält. Es ist nämlich in Blättchen krystallisirt, ziemlich löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, während die Lösung mit Salzsäure (nicht mit Essigsäure) eine krystallinische Abscheidung gab, wobei keine Kohlensäure frei wird, dagegen wohl bei Erwärmen. Auf 100 Gew. Th. wurden an Kalium gefunden (das Salz war mit Vorbedacht nicht umkrystallisirt):

		Staedeler.	Strecker.
Kalium	21.2	21.8	21.6—21.5.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 230.

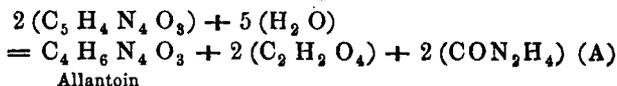
²⁾ Diese Ber. VI, 1010.

Das Mitgetheilte kann auf's Neue als Beitrag dienen, hervorzuheben, wie sehr es erwünscht ist besonders bei Reactionen, die sehr zusammengesetzt sein können, Proportionen anzugeben.

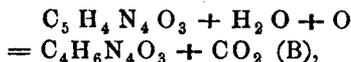
Die Lösung der Harnsäure in der Glasröhre (A) war ganz unverändert geblieben, als die Harnsäure in der Flasche ganz zersetzt war, eine schlagende Controle für Strecker's Analysen von Uroxansäure und deren Salzen, woraus er ableitete, dass Harnsäure unter genannten Umständen nicht nur Wasser, sondern auch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Aus diesem Versuch geht zugleich hervor, dass kein Wasser ohne freien Sauerstoff zu Harnsäure addirt werden kann.

Allantoxansäure.

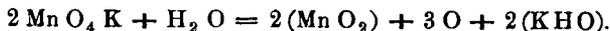
Früher ¹⁾ wurde in Bezug auf die bekannten Thatsachen durch mich die folgende Formel vertheidigt:



gegen die Formel:



die wiewohl einfacher, nicht mit den bekannten Thatsachen in Uebereinstimmung war. Die Entdeckung der Allantoxansäure in meinem Laboratorium, mit rothem Blutlaugensalz und Kaliumhydroxyd aus Allantoin erhalten, machte das Auftreten von Nebenprodukten bei der Oxydation von Harnsäure unter Bildung von Allantoin nicht unwahrscheinlich. Für Bleihydroxyd schien jedoch zu dieser Annahme kein Anlass zu bestehen, da dieses auf Allantoin weder bei gewöhnlicher Temperatur noch sogar bei Erwärmung merklich einwirkt, dagegen wohl für rothes Blutlaugensalz und Kaliumhydroxyd, womit denn auch relativ wenig Allantoin erzielt wird. Deshalb nahm ich mit Interesse von den Untersuchungen von Claus ²⁾ Kenntniss, der aus Harnsäure mit Kaliumpermanganat und Kaliumhydroxyd so zu sagen die theoretische Quantität Allantoin bekam nach der Formel (B). Dies gab Anlass, mit Hr'n de Graaf das Verhalten dieser Körper zu Allantoin kennen zu lernen. Zu 4 Gew. Th. fein zertheiltem Allantoin wurde ein wenig Wasser gefügt, alsdann 22 Gew. Th. Kalilauge von 1.1 spec. Gew., dazu allmählig 2.668 Gr. in wenig Wasser gelöstes Kaliumpermanganat und 14 Gr. obiger Kalilauge (also auf 3 Mol. Allantoin 2 Mol. Kaliumpermanganat):

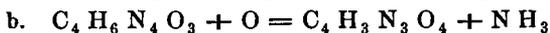


¹⁾ Scheik. Aant. II, 50.

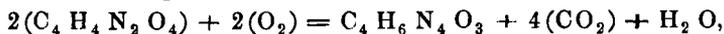
²⁾ Diese Ber. VII, 226.

Allantoin wurde vergleichsweise leicht oxydirt und nach Filtration zum Filtrat Essigsäure gefügt, bis nach jedesmaligem Stehen während einiger Zeit nichts mehr abgesetzt wurde. Das abgesetzte Salz, mit Alkohol von 60 pCt. gewaschen, bildete in trockenem Zustand eine seidenglänzende Masse, und wurden für den Kaliumgehalt 19.8 pCt. gefunden, während allantoxansaures Kalium $C_4 N_3 H_2 K O_4$ 20 pCt. fordert. Kaliumpermanganat liefert eine ausgezeichnete Methode zur Bereitung der Allantoxansäure.

Als von Harnsäure ausgegangen und die Quantität $Mn O_4 K$ so genommen wurde, dass der nöthige Sauerstoff zur Verfügung war, um den Formeln:

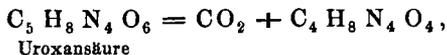


zu entsprechen, misslang die Bereitung von allantoxansaurem Kalium. Ich wünsche nun hieraus keine bestimmte Folgerung zu ziehen, und hoffe im Gegentheil, dass die einfachere Formel (B) die rechte ist. Die Versuche von Gibbs¹⁾, nach welchem Dialursäure und salpetrige Säure Allantoin geben würden:

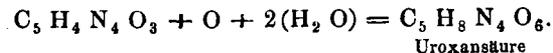
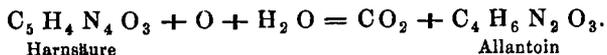


werden jedoch näher geprüft werden müssen, da sie mit der Formel (B) schwer in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Im Anschluss an diese Sache sei schliesslich erwähnt, dass die Uroxansäure mit Wasser bei ungefähr 60° zersetzt wird. Die Zersetzung wurde in einem Retörtchen mit Vorlage vorgenommen, worin kein Ammoniak condensirt wurde. Die Auflösung in der Retorte trocknete nach der Zersetzung zu einer klebrigen, in Wasser mit saurer Reaction löslichen Masse ein, und bildete ein Bleisalz, dessen Bleigehalt dem des allantoinösen Bleis sehr nahe kommt:



welche Reaction sehr für die Formel (B) sprechen würde:



Utrecht, den 22. October 1875.

) Diese Ber. II, 341.