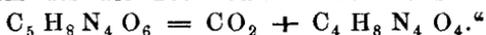


311. L. Medicus: Spaltung der Uroxansäure.

(Eingegangen am 21. Juli; verlesen in der Sitzung von Herrn Sell.)

Zur Ermittlung der Constitution der Uroxansäure schien mir besonders das Studium der beim Kochen der freien Säure mit Wasser eintretenden Zersetzung geeignet. Strecker¹⁾ bemerkt hierüber: „Während die Harnsäure der Einwirkung von Säuren und Alkalien energisch Widerstand leistet, ist die Uroxansäure ausserordentlich leicht zersetzbar. Schon das blosse Kochen mit Wasser genügt, um sie unter lebhaftem Aufbrausen (Entwicklung von Kohlensäure) zu zersetzen.“ E. Mulder²⁾ giebt an: „Es 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, im Wasser mit saurer Reaction löslichen Masse ein und bildete ein Bleisalz, dessen Bleigehalt dem des allantoïnsauren Bleies sehr nahe kommt:



Analysen sind nicht mitgetheilt.

Die von mir nach Strecker dargestellte Uroxansäure war aus Kaliumsalz gewonnen, dessen Reinheit durch eine Kaliumbestimmung geprüft wurde. Es ergaben 0,4851 gr. Kaliumsalz 0,2474 schwefel-saures Kalium, entsprechend 0,11106 gr. oder 22,47 pCt. Kalium. Nach der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ berechnet 22,29 pCt. Kalium; $\text{C}_3\text{H}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ dagegen 21,72 pCt.

Die Uroxansäure wurde in Wasser gelöst und die Lösung gekocht; es entwich nur Kohlensäure, aber kein Ammoniak. Das Kochen wurde fortgesetzt, so lange Kohlensäure entwich und nun concentrirt; es wurde ein saurer Syrup erhalten, aus dem sich aber nichts Krystallinisches ausscheiden wollte. Zur Trennung der darin enthaltenen Substanzen wurde mit kohlen-saurem Barium neutralisirt und die wässrige Lösung mit Alkohol ausgefällt. Es wurde so ein flockiger, voluminöser Niederschlag, ein Bariumsalz, erhalten. Die davon abfiltrirte alkoholischer Lösung wurde durch Abdampfen von Alkohol befreit und schliesslich die concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Salpetersäure versetzt.

Durch die Salpetersäure wurde salpetersaurer Harnstoff ausgeschieden, der an seinen physikalischen Eigenschaften erkannt, zur vollen Sicherheit aber auch durch Bestimmung des daraus zu erhaltenden Ammoniaks nachgewiesen wurde.

¹⁾ Ann. Chem. Ph. 155, 182.

²⁾ Diese Ber. VIII, 1293.

Es wurden 0,6436 gr. lufttrockenes Salz mit Kalilauge gekocht und das entwickelte Ammoniak in 20^o Normalsalzsäure aufgefangen. Zum Zurücktittiren waren erforderlich 19,2^o halbnormales Ammoniak. Daraus berechnen sich 0,1768 NH₃ oder 27,5 Theile auf 100 Th. Nitrat. Berechnet: 27,7 Theile.

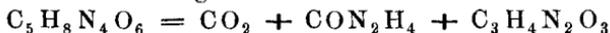
Das oben erwähnte Bariumsalz wurde mit Alkohol gewaschen, im Exsiccator und schliesslich bei 100^o getrocknet. — Die Bariumbestimmung ergab 0,3493 BaSO₄, entsprechend 0,2054 oder 37,23 pCt. Barium. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs wurde im Sauerstoffstrom verbrannt und das zurückbleibende Gemenge von Bariumcarbonat und Bariumoxyd gewogen. 0,2666 gr. des Salzes gaben 0,1642 gr. CO₂ und 0,0401 gr. H₂O. Der Rückstand (BaCO₃ und BaO) betrug 0,1390 gr., worin (nach Abzug des berechneten Bariumoxyds) 0,0279 CO₂ enthalten sein mussten. Im Ganzen waren also gefunden 0,1921 gr. CO₂, gleich 0,0524 gr. oder 19,66 pCt. Kohlenstoff und 0,0401 gr. H₂O, gleich 0,00446 gr. oder 1,67 pCt. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung ist leider verunglückt; doch beweisen die erhaltenen Resultate zur Genüge, dass hier Bariumglyoxalylharnstoff, (C₃N₂H₃O₃)₂Ba, vorliegt.

	Berechnet.	Gefunden.
C ₆ = 72	19,62	19,66
N ₄ = 56	15,26	—
H ₆ = 6	1,61	1,67
O ₆ = 96	26,16	—
Ba = 137	37,35	37,23
<hr/>		
C ₆ N ₄ H ₆ O ₆ Ba = 367	100,00	

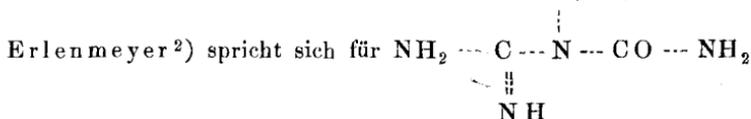
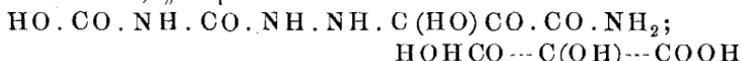
Der Bariumglyoxalylharnstoff ist in Wasser sehr leicht löslich; die Lösung liefert beim Verdunsten einen zähen, dicken Syrup ohne Krystallisation. Durch Alkohol wird er aus der wässrigen Lösung in weissen, voluminösen Flocken gefällt, die unter dem Exsiccator zur weissen, leicht zerreiblichen Masse werden.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Spaltung der Uroxansäure nach der Gleichung

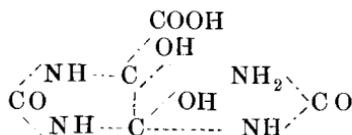


erfolgt und dass, anscheinend glatt, Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalylharnstoff entsteht. Allantoinsäure, wie E. Mulder angiebt, entsteht nicht. Der Glyoxalylharnstoff ist ohne Zweifel identisch mit dem als Spaltungsprodukt der Oxonsäure entstehenden Produkte. Doch werde ich dieses in einer späteren Abhandlung — es fehlt mir augenblicklich an Material zur Wiederholung des Versuchs, noch näher zu erweisen suchen, wie ich auch die Spaltung des Glyoxalylharnstoffs zu studiren im Begriffe bin.

Ueber die Constitution der Uroxansäure sind bis jetzt, soviel mir bekannt, 3 Ansichten geäußert worden. Strecker¹⁾ gibt ihr eine offene Kette; „beispielsweise“:

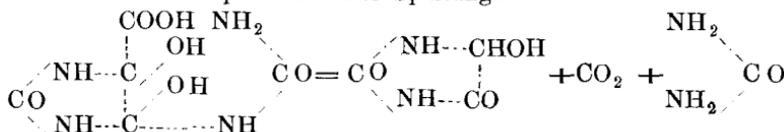


aus. Ich selbst hatte in meiner früheren Abhandlung³⁾ die Formel



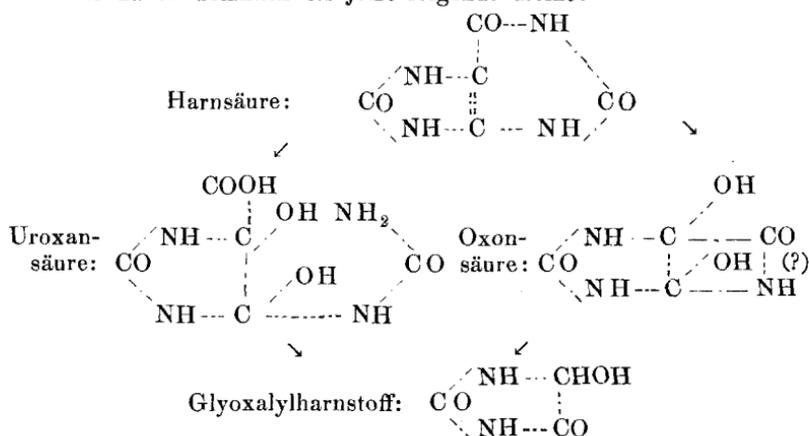
aufgestellt.

Die Resultate des Spaltungsversuches scheinen mir nun ganz entschieden für meine Formel der Uroxansäure und mithin auch der Harnsäure zu sprechen. Die Spaltung:



verläuft ganz normal.

Wir haben demnach bis jetzt folgende Reihe:



Mein nächstes Bestreben muss jedenfalls sein, die Constitution der Oxonsäure und des Glyoxalylharnstoffes festzustellen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Münch. Ber. 2, 276.

³⁾ Ann. Chem. Ph. 175, 244.