

säurebenzoësäureanhydrid, die Destillation nicht vertragen und dabei in die einfachen Säureanhydride zerfallen). Als Siedepunkte des neuen Esters wurden gefunden: 142—144° bei 10 mm, 145—147° bei 13 mm, 148—150° bei 15 mm. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck fand völlige Zersetzung statt. Die Ausbeute belief sich auf 70—80 pCt. vom Gewicht des Diacetessigesters. Die Analyse ergab genaue Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel:

0.1768 g Sbst.: 0.3634 g CO₂, 0.1044 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₅. Ber. C 56.07, H 6.54.

Gef. » 56.05, » 6.56.

Das Acetat ist ein Oel von schwach hellgelber Farbe, die dem Körper eigenthümlich zu sein scheint. Dagegen muss die bräunlich-röthliche Färbung, welche es mit Alkohol und Eisenchlorid giebt, einer im Contact mit dem Reagens erfolgenden Rückspaltung zu Diacetessigester zugeschrieben werden; die Färbung wird auch immer intensiver, je länger man stehen lässt. Von Wasser und wässrigen Alkalien wird das Acetat fast ebenso rasch wie Essigsäureanhydrid zersetzt.

Einmal mit den Eigenschaften des Körpers bekannt geworden, konnten wir leicht constatiren, dass er in untergeordneter Menge auch bei der Behandlung von Natracetessigester mit Acetylchlorid gebildet wird. Diese Umsetzung lässt also alle 3 Acetylderivate neben einander entstehen, von denen allerdings der Diacetessigester den weitaus vorwiegenden Bestandtheil bildet.

Die Ausdehnung des mitgetheilten Acyilirungsverfahrens auf einige weitere Fälle möchten wir uns zunächst noch vorbehalten.

203. Adolf Jolles: Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten.

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M.
und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 23. April.)

Durch die Untersuchungen Kjeldahl's sowie die zahlreichen Modificationen seiner Methode, sind die Bedingungen festgelegt worden, unter welchen die Zersetzung stickstoffhaltiger Körper bis zum Ammoniak erfolgt. Die Zersetzung erfolgt unter totaler Zerstörung der Moleküls. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob durch eine gelindere Einwirkung die Zerlegung derart vor sich geht, dass bestimmte Atomgruppierungen unzerstört bleiben. Eine solche Atomgruppierung habe ich im Harnstoffe gefunden, indem bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Permanganat auf Harn-

säure bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nur Harnstoff und kein Ammoniak entstand. Es lag nun nahe, zu untersuchen, wie andere Körper, deren Constitution die Möglichkeit der Bildung von Harnstoff voraussetzen liess, sich bei analoger Behandlung verhalten. Hierbei kommen in Betracht die Ureide und jene Körper, welche sich von den Ureiden durch einen Mindergehalt an Sauerstoff unterscheiden.

In die erste Klasse gehören sämtliche Ureide und Diureide, wobei als Ureide nur solche Verbindungen aufgefasst werden, die durch Condensation von Harnstoff mit hydroxyhaltigen Verbindungen unter Wasseraustritt entstehen. In die zweite Klasse gehören jene Verbindungen, welche als Reductionsproducte der vorhergehenden Klasse aufzufassen sind, die z. B. anstatt der Carboxyl-Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen die Gruppe CH enthalten, die zur CO-Gruppe oxydirt wird. Hierher gehört das Xanthin, sowie die noch niederer oxydirten Purin-Derivate.

Im Princip bleibt es selbstverständlich irrelevant, ob als Zersetzungsproducte Harnstoff oder Alkyl-Derivate desselben zu erwarten sind. In der experimentellen Durchführung ist dieser Umstand aber insofern von Bedeutung, als methyilirte Harnstoffe leichter in die entsprechenden Amine und Kohlensäure zerfallen, als der Harnstoff, sodass in diesem Falle die Concentration resp. die Menge der hinzugefügten Säure eine bestimmte Grenze nicht überschreiten darf, während dort, wo nur Harnstoff auftritt, die Bildung von Ammoniak erst bei einem relativ viel höheren Säuregrade vor sich geht. Die genaue Feststellung der Verhältnisse für methyilirte Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen und bleibt einer späteren Mittheilung vorbehalten.

Die nachstehenden Mittheilungen beziehen sich vorläufig auf Ureide und nicht methyilirte Purinderivate. Was nun die Ausführung betrifft, so geht aus den Versuchen mit Harnsäure hervor, dass eine Zersetzung des Harnstoffes auch dann nicht erfolgt, wenn im Liter des Reaktionsgemisches ca. 40 g Schwefelsäure enthalten sind (siehe: Ueber eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harne, Von A. d. Jolles, Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 222). Das hierbei geübte Verfahren beruht darauf, dass die schwefelsaure Lösung der Substanzen mit einer verdünnten Permanganatlösung unter Erwärmen so lange cubikcentimeterweise versetzt wird, bis der letzte Permanganatzusatz nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen nicht mehr verschwindet. Bei meinen Versuchen wurden ca. 0.4—0.5 g der Substanz in ca. 400 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Schwefelsäure zugesetzt und auf dem Drahtnetze gekocht unter allmählichem Zusatze einer Permanganatlösung, die pro Liter 8 g Kaliumpermanganat enthielt. Das verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit nachgefüllt werden.

Der nach ca. $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen verbleibende Permanganatrest wird vorthellhaft durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäurelösung entfernt. Nunmehr wird alkoholische Kalilösung unter Zusatz von Phenolphthaleïn bis zur schwachen Alkalinität zugesetzt, hiernach ein Tropfen Säure hinzugefügt, wodurch die Rothfärbung wieder verschwindet. Hierauf wird die Lösung auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen (ca. 20 ccm) eingengt, erkalten gelassen, absoluter Alkohol zugesetzt, 24 Stdn. stehen gelassen, filtrirt, der Niederschlag mit absolutem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat wieder eingengt, und diese Procedur so oft wiederholt, bis das eingedampfte Filtrat nach dem Stehen keine Abscheidung von Salzen mehr zeigte. Die Neutralisation erwies sich als nothwendig, indem die Concentration der Säure beim Einengen Zersetzungen hätte hervorrufen können, und andererseits die Fällung des Harnstoffes mit Oxalsäure nur in neutraler oder sehr schwach saurer Lösung quantitativ verläuft. — Meine diesbezüglich angestellten Versuche ergaben eine mangelhafte Ausfällung des Harnstoffes mit ätherischer Oxalsäurelösung sowohl in stark sauren, als auch in alkalischen Lösungen. — Die so von den Salzen befreite alkoholische Harnstofflösung wurde auf ca. 10 ccm eingengt und in bekannter Weise mit ätherischer Oxalsäurelösung versetzt, 24 Stdn. in bedecktem Glase stehen gelassen und mit Aether ausgewaschen. Die Bestimmung des Stickstoffes im oxalsauren Harnstoff kann sowohl nach Kjeldahl, als mittels Bromlauge und dem von mir in der Zeitschr. für physiol. Chem. 29, 236 beschriebenen Azotometer erfolgen. Eine Controlle bietet die Titration der im oxalsauren Harnstoff enthaltenen Oxalsäure.

Die angestellten Versuche ergaben, dass nach dem beschriebenen Verfahren der Stickstoff des Alloxans, Alloxantins, Allantoïns, der Harnsäure und des Xanthins quantitativ in Harnstoff übergeführt wird. Beim Hypoxanthin, Adenin und Guanin werden von den 5 Stickstoffen 4 als Harnstoff gefunden, während der 5. in Form von Glykocoll erscheint. Dass thatsächlich Harnstoff vorliegt, wurde durch die Fällung als oxalsaurer Harnstoff und Analyse dieses Niederschlages festgestellt. Glykocoll wurde qualitativ durch die Kupferverbindung nachgewiesen. Bei den von mir eingehaltenen Bedingungen fällt Glykocoll — entgegen den gewöhnlichen Angaben — mit Phosphorwolframsäure aus.

Bei dem Umstande, dass Ureide und sonstige Verbindungen, welche den Harnstoff enthalten, bei physiologischen Untersuchungen in Gemisch mit anderen stickstoffhaltigen Körpern vorkommen, dürfte es in vielen Fällen von Vortheil sein, die Anwesenheit des Harnstoffcomplexes mit Sicherheit nachweisen zu können, weil hierdurch die chemische Charakterisirung dieser Körper eine wesentliche Stütze erfährt.