

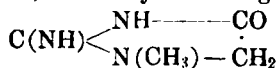
#### 459. Adolf Jolles: Ueber die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff.

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

(Eingeg. am 1. Oct., mitgetheilt in der Sitzung von Ern. H. Thierfelder.)

Anlässlich von Oxydationsversuchen mit Harnsäure und Purinbasen<sup>1)</sup> habe ich constatirt, dass bei Einhaltung bestimmter Bedingungen der Stickstoff dieser Substanzen ganz oder zum grössten Theile in der Form von Harnstoff wiedergefunden wird. Ich habe diese Versuche auf verschiedene, andere, stickstoffhaltige Körper, die physiologisches Interesse darbieten, ausgedehnt und lasse im Nachstehenden meine Resultate bezüglich der Hippursäure folgen, die ich zunächst in Angriff genommen habe.

Bekanntlich zerfällt Hippursäure beim Kochen mit Säuren in Glykocoll und Benzoësäure. Bei der Oxydation dieser Componenten in saurer Lösung für sich unter den nachstehend bekannt gegebenen Bedingungen wird Benzoësäure nur langsam angegriffen, und das Glykocoll widersteht fast vollständig der Oxydation. Letztere Erscheinung ist wohl auf die ringförmige Structur  $\text{NH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}$  zurückzuführen, indem das Glykocoll in saurer Lösung als inneres Salz, also als cyclischer Körper, reagirt, wodurch die grössere Beständigkeit erklärlich ist. Die gleiche Erscheinung habe ich auch beim Kreatinin constatirt, für das ja die Ringbildung



allgemein angenommen wird. Für diese meine Annahme spricht die leichte Oxydation des Glykocolls in alkalischer Lösung, in welcher der Ring aufgespalten wird, ferner die Thatsache, dass bei einem analog durchgeführten Oxydationsversuche mit Glykocolläthylester,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , sofort eine Entfärbung des Permanganats eintrat. Nachdem nun das eingetretene Aethyl an und für sich auf die Oxydation nicht von Einfluss sein kann, so bleibt nur die Erklärung übrig, dass durch den Eintritt der Aethylgruppe die ringförmige Bindung des Carboxyls zum Stickstoff aufgehoben wurde und der so entstandene Körper mit offener Kette leichter oxydabel ist.

Wird nun hingegen die Zerlegung der Hippursäure unter gleichzeitiger Oxydation vorgenommen — und beim Kochen mit saurer Permanganatlösung ist ja diese Bedingung erfüllt —, so wird das Glykocoll im Momente seiner Bildung gleich oxydirt, und das Product seiner Oxydation ist Harnstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1246 und 2120.

Die Bildung des Harnstoffes erfolgt unter Einhaltung des nachstehend beschriebenen Verfahrens quantitativ. Für dieses merkwürdige Resultat habe ich den Reactionsmechanismus vor der Hand nicht feststellen können, ich glaube aber, dass zu seiner Erklärung die einfachste Annahme die der intermediären Bildung von Doppelmolekülen ist, aus denen durch Abspaltung von Kohlenstoffen und Verschiebung der Amidogruppe Harnstoff entsteht. Hier sei beispielsweise auf die Entstehung von Harnstoff aus Oxamid hingewiesen, wo wir ebenfalls die Wanderung einer Amidogruppe an einen Kohlenstoff annehmen müssen. Man könnte, um die Ueberführung des Oxamids in Harnstoff zu erklären, allerdings annehmen, dass das Oxamid,  $\begin{array}{c} \text{CO.NH}_2 \\ | \\ \text{CO.NH}_2 \end{array}$ , in der tautomeren Form  $\begin{array}{c} \text{C(OH).NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array}$  existire, in welcher das eine Kohlenstoffatom an 2 Stickstoffatome gebunden erscheint.

Die Annahme, dass der Harnstoff sich synthetisch aus Ammoniak und Kohlensäure im Momente der Entstehung bildet, ist zwar in Erwägung zu ziehen, jedoch liegen für diese Annahme vorläufig keine genügenden Anhaltspunkte vor.

Bezüglich der physiologischen Seite dieser jedenfalls interessanten Reaction, speciell über die Aufklärung der verschiedenen Formen der Stickstoffausscheidung bei den Herbivoren, Omnivoren und Reptilien, verweise ich auf meine an anderer Stelle erscheinende Publication.

## I. Experimenteller Theil.

### Beschreibung des Verfahrens.

Eine abgewogene Menge, ca. 0.5 g, Hippursäure wurde in etwa 400 ccm Wasser in einem Becherglase gelöst, zunächst 5 ccm Schwefelsäure (1.84 spec. Gew.) und einige Tropfen Permanganatlösung (8 g  $\text{KMnO}_4$  pro L) zugesetzt und auf dem Drahtnetze zum Kochen erhitzt. Zu Beginn wurde nur tropfenweise Permanganatlösung zugesetzt, wobei die durch die ersten Tropfen Permanganat hervorgerufene Färbung nur langsam verschwand. Etwas schneller ging der Oxydationsprocess vor sich, als noch weitere 5 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Nach jedesmaliger Entfärbung wurden neue Permanganatmengen und zwar jedesmal  $\frac{1}{2}$  ccm  $\text{KMnO}_4$  zugesetzt. Das während des Kochens verdampfte Wasser wurde, sobald ca. die Hälfte der Flüssigkeitsmenge verdampft war, durch destillirtes Wasser ersetzt. Der Zusatz der Permanganatlösung erfolgte so lange, bis der letzte Permanganatzusatz nach ca.  $\frac{1}{2}$ -stündigem anhaltendem Kochen der Lösung keine wahrnehmbare Veränderung mehr zeigte, was im vorliegenden Falle erst nach ca. 10-stündigem Kochen erreicht war.

Nach Beendigung des Oxydationsprocesses wurde zunächst der geringe Ueberschuss von Permanganat durch Zusatz von etwas Oxalsäure quantitativ entfernt, die Lösung erkalten gelassen, hierauf mit destillirtem Wasser verdünnt und in einem entsprechenden Becherglase unter Kühlung mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Das alkalische Oxydationsproduct wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, am Wasserbade erwärmt, bis man eine klare Lösung erhielt, alsdann auf die Hälfte eingedampft, abkühlen gelassen und dann mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisirt. Nach einigem Stehen wird der durch den Alkalizusatz entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat abermals eingedampft, abkühlen gelassen, mit einem bedeutenden Ueberschuss von absolutem Alkohol versetzt und 10–12 Stunden stehen gelassen. Die sich abscheidenden Salze wurden neuerdings filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat eingeengt, erkalten gelassen, mit Alkohol versetzt, stehen gelassen etc. und dieser Vorgang so oft wiederholt, bis das auf ein Volum von ca. 20–30 ccm eingedampfte Filtrat beim Erkalten absolut keine Salzabscheidung mehr zeigte. — Dieses Ergebniss wurde erst nach 8- bis 10-maligem Alkoholzusatz in der oben beschriebenen Weise erreicht. Das zuletzt erhaltene salzfreie Filtrat wurde mit einem Ueberschuss einer gesättigten ätherischen Oxalsäurelösung versetzt, 24 Stunden stehen gelassen, der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht und mit Aether mehrmals gut ausgewaschen, bis das Filtrat keine Spur einer Oxalsäurereaction zeigte. Filter sammt Niederschlag werden am besten im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet.

## II. Analytischer Theil.

Für die analytischen Zwecke wurden wiederholt geringe Mengen von chemisch reiner Hippursäure nach obigem Verfahren oxydirt, die Niederschläge von oxalsaurem Harnstoff gesammelt und bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Die Analyse des Oxalates ergab folgende Werthe.

1. 0.21649 g Sbst.: 0.1821 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O.  
(CON<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Ber. C 22.86, H 4.76.  
Gef. » 23.29, » 4.96.

2. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.  
0.3232 g Sbst.: 0.0875 g N.

Ber. N 26.66. Gef. N 27.07.

### 3. Volumetrische Stickstoffbestimmung.

- a) 0.1372 g Sbst.: 32.82 ccm N (24<sup>o</sup>, 756 mm) = 36.604 mg N.
  - b) 0.0675 g Sbst.: 16.08 ccm N (24<sup>o</sup>, 752 mm) = 17.836 mg N.
- Ber. N 26.66. Gef. N 26.75, 26.42.

4. In 0.1472 g Substanz wurde die Oxalsäure mit Permanganatlösung titirt

(1 ccm  $\text{KMnO}_4 = 0.002257 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ).

Verbraucht wurden 28.2 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lösung = 0.0636 g  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ .

Ber.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  42.86. Gef.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  43.23.

Die Analyse des Oxalates lässt wohl keinen Zweifel an der Identität der erhaltenen Verbindung mit dem oxalsauren Harnstoff zu.

#### 460. G. W. Chlopin: Die organischen Basen des russischen Erdöles.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Thierfelder.)

Die Anwesenheit organischer, stickstoffhaltiger Basen im Rohpetroleum und seinen Destillationsproducten wurde erst vor Kurzem bewiesen.

W. E. Tischtenko<sup>1)</sup> hat 1893 aus den Producten der Destillation des russischen Naphtagudron eine Substanz gewonnen, die zwischen  $190^\circ$  und  $265^\circ$  überging und einen specifischen Geruch hatte. W. E. Tischtenko hat nur 2—3 g dieser Substanz aus 11 kg Naphtagudron ausgeschieden und konnte sie deshalb nicht näher untersuchen.

Ende 1898 haben Nikitin und ich<sup>2)</sup> aus dem Rohpetroleum und Masut eine organische Base isolirt, welche den specifischen Geruch der Pyridinbasen hatte. Weil zu wenig der Substanz gewonnen wurde, konnten auch wir sie nicht analysiren. Wir haben nur festgestellt, dass diese Substanz nicht so giftig für die Fische ist, wie das einige Forscher theoretisch behaupten. Etwas später (1899) konnte ich allein über die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser öligen Substanz der Russischen Physikalisch-Chemischen Gesellschaft berichten, weil zu jener Zeit ungefähr 15 g dieser Substanz erhalten waren<sup>3)</sup>.

Auch Ende des Jahres 1898, fast gleichzeitig mit unserer ersten Arbeit hat P. J. Schestakoff<sup>4)</sup> der Russischen Physikalisch-Chemi-

<sup>1)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1893, Nr. 51.

<sup>2)</sup> Wratsch, 1898, Nr. 51. Revue International de Pêche et de Pisciculture, 1899, Nr. 2 und 3: Eine Untersuchung über die Verunreinigung der Flüsse durch Naphtaproducte und deren Einfluss auf die Fische und die Beschaffenheit des Wassers.

<sup>3)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1899, Nr. 1, S. 8.

<sup>4)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 1898, Lief. 8, S. 874.