Ueber Uroxansäure und die chemische Constitution der Harnsäure ;

von *Adolph Strecker.*

Die von mir entwickelte *) Constitutionsformel der Harnsäure läßt sich mit allen bekannten Verwandlungen dieser Säure leicht in Einklang bringen, ausgenommen mit der von Städeler **) gegebenen Formel $C_5H_{10}N_4O_6$. Eben so wenig konnte W. Gibbs ***) seine Constitutionsformel der Harnsäure mit der Städeler'schen Formel der Uroxansäure in Uebereinstimmung bringen, und er zog deshalb von obiger Formel 2 Mol. Wasser (die er als Krystallwasser annahm) ab. Ich wurde dadurch zu einer genaueren Untersuchung der Uroxansäure namentlich zum Zweck der Feststellung ihrer Formel veranlaßt.

Städeler erhielt die Uroxansäure, indem er Harnsäure in überschüssiger ziemlich concentrirter Kalilauge gelöst einige Tage hindurch nahe zum Sieden erhitzte und dann die Lösung längere Zeit in offenen Gefäßen stehen liefs. Nach Verlauf eines halben Jahres waren die angewendeten 8 bis 10 Grm. Harnsäure verschwunden und es hatten sich Krystalle von uroxansaurem Kali gebildet.

Bei Wiederholung dieses Versuchs ging ich von der Ansicht aus, dafs das Kochen der Harnsäure mit Kalilauge, weil dadurch keine Zersetzung derselben herbeigeführt wird, unterlassen werden könne, und liefs daher eine Lösung von reiner Harnsäure in einem mit Papier nur lose bedecktem Gefäfs stehen. Auch hierbei schied sich allmählig, indem die

*) Diese Annalen CXLVI, 144.

**) Dasselbst LXXX, 120.

***) Sill. Am. Journ. [2] XLVI, 289.

Lauge Kohlensäure anzog, das sogenannte saure harnsaure Kali aus, und blieb monatelang wesentlich unverändert. Ich schloß daher durch Einführung eines Kalirohres den Eintritt von Kohlensäure, aber nicht den Luftzutritt, ab. Nachdem die Lösung über $\frac{1}{2}$ Jahr gestanden hatte, wurde auf Zusatz von Salzsäure keine Harnsäure mehr gefällt. Die alkalische Lösung schied, auf -5 bis -10° erkaltet, eine reichliche Krystallisation von uroxansaurem Kali aus. Die Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser gereinigt, und durch Zusatz von Salzsäure die Uroxansäure gefällt. Sie fiel dabei aus der concentrirten Lösung des Kalisalzes sogleich als feines Krystallmehl nieder, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Die vollkommen trockene Säure zeigte bei der Analyse folgende Zusammensetzung.

0,3279 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,3225 Kohlensäure und 0,1145 Wasser.

0,2480 Grm. gaben nach dem Glühen mit Natronkalk 0,9990 Platinsalmiak.

Die so gefundene procentische Zusammensetzung stelle ich mit der von Städeler gefundenen zusammen :

	Strecker	Städeler
C	26,82	26,89
H	3,88	4,17
N	25,30	—
O	44,00	—
	<hr/> 100,00.	

Ich berechne hieraus, gestützt auf die unten angeführten Analysen der Salze, die Formel $C_5H_8N_4O_6$, welche sich durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff von Städeler's Formel unterscheidet.

	Berechnet		Berechnet
C ₅	27,27	C ₅	27,03
H ₈	3,64	H ₁₀	4,50
N ₄	25,45	N ₄	25,23
O ₆	43,64	O ₆	43,24
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Es kann hiernach kein Zweifel sein, daß die Uroxansäure nur 8 und nicht 10 At. Wasserstoff enthält. Zu demselben Resultate gelangte ich durch die Analyse der Salze.

Das Kalisalz giebt, in wässriger Lösung mit Silberlösung versetzt, einen weißen flockigen Niederschlag, der mit kaltem Wasser sich auswaschen liefs. Nach dem Trocknen an der Luft stellte er ein schneeweißes krystallinisches Pulver dar.

0,5170 Grm. davon verloren bei 108° nur 0,004, wobei eine sehr schwache gelbliche Färbung eintrat. Beim Erhitzen über freiem Feuer schmilzt das Salz, stößt weißse, nach Cyansäure riechende Dämpfe aus und verglimmt zuletzt zu Silber. Es hinterblieben hierbei 0,2555 Grm. oder 49,71 pC. des getrockneten Salzes.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei gaben 0,4230 Grm. Silbersalz 0,2095 Kohlensäure und 0,0580 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C ₅	13,81	13,51
H ₆	1,38	1,52
Ag ₂	49,77	49,71
N ₄	12,91	—
O ₆	22,13	—
	<hr/> 100,00.	

Die Formel C₅H₈Ag₂N₄O₆ würde 1,83 pC. Wasserstoff verlangen. Es ist dies das einzige von Krystallwasser freie Salz der Uroxansäure, welches ich untersucht habe.

Uroxansäures Kali. — Die Darstellung dieses Salzes ist oben beschrieben; lufttrocken bildet es feine perlmutterglänzende Blättchen. Die Analyse ergab folgende Resultate.

I. 0,5060 Grm. lufttrockenes Salz gaben 0,2445 schwefelsaures Kali.

0,3050 Grm. gaben 0,1882 Kohlensäure und 0,1022 Wasser.

II. 0,4338 Grm. gaben 0,2080 schwefelsaures Kali.

Die Analysen stimmen zunächst mit der Formel $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_{9\frac{1}{2}}\text{K}_2$ überein, doch wäre auch die Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_9\text{K}_2$ annehmbar.

Berechnet				Gefunden		Städeler
				I.	II.	
C_5	16,71	C_5	17,14	16,82	—	17,20
H_{13}	3,62	H_{12}	3,43	3,72	—	3,88
N_4	15,60	N_4	16,00	—	—	15,87
$\text{O}_{9\frac{1}{2}}$	42,35	O_9	41,14	—	—	—
K_2	21,72	K_2	22,29	21,66	21,50	21,80.

Das in dem Salz enthaltene Krystallwasser ist schwierig zu bestimmen, da es erst nahe bei der Zersetzungstemperatur vollständig entweicht.

0,4338 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0,0626 Grm. oder 14,4 pC., bei 160° , wobei eine theilweise Zersetzung stattgefunden hatte, 0,0748 Grm. oder 17,2 pC. im Ganzen.

0,3050 Grm. verloren bei 100° 0,0690 Grm. oder 13,6 pC., dann bei allmählig gesteigerter Temperatur bei 120° 15,2 pC., bei 130° 15,8 pC., bei 140° 16,2 pC. (wobei eine theilweise, durch gelbe Färbung einzelner Theile ersichtliche Zersetzung eintrat). Städeler fand, dafs sein uroxansaures Kali bei 100° 14,79 pC. Wasser verlor. Wenn die Formel des krystallisirten Salzes $\text{C}_5\text{H}_6\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ist, so beträgt der Krystallwassergehalt 15,4 pC. Enthält das Salz noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser mehr, so sind darin 17,5 Wasser enthalten.

Eine kalt gesättigte Lösung von uroxansaurem Kali giebt mit Chlorbaryum einen reichlichen flockigen Niederschlag, der nach kurzer Zeit sich in ein glänzendes Krystallpulver verwandelt. In kochendem Wasser löst es sich und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Auch dieses *Barytsalz* enthält Krystallwasser, welches jedoch bei 100 bis 110° vollständig zu entweichen scheint.

Bei 150° tritt unter gelber Färbung ein weiterer, jedoch nur unerheblicher Gewichtsverlust ein, der ohne Zweifel auf einer beginnenden Zersetzung beruht.

1,1005 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0,2357 Grm. oder 21,4 pC. Wasser. Bei 150° betrug der Gesamtverlust 0,2467 Grm. oder 22,4 pC.

0,2650 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,1730 schwefelsauren Baryt oder 38,37 pC. Baryum.

Der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_6$ entspricht ein Gehalt von 38,59 pC. Baryum. — Das krystallisirte Salz enthält noch 5 Mol. Krystallwasser (berechnet 20,2 pC.).

Endlich habe ich noch das *Kalksalz* dargestellt. Eine Lösung von uroxansaurem Kali giebt mit Chlorcalcium einen voluminösen krystallinischen Niederschlag. In kochendem Wasser gelöst und mit Weingeist versetzt, scheidet er sich beim Erkalten in weissen Krystallnadeln aus, die getrocknet eine seidenartige weiche und lockere Masse bilden.

0,7500 Grm. lufttrockener Krystalle gaben 0,3160 schwefelsauren Kalk, entsprechend 12,38 pC. Calcium. Der Formel $\text{C}_5\text{H}_6\text{Ca}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht ein Gehalt von 12,12 pC. Calcium. Beim Trocknen bei 105° hatte obige Menge 0,1700 Grm. an Gewicht verloren, also 22,7 pC., etwas mehr als dem berechneten Gehalt an Krystallwasser (21,8 pC.) entspricht.

Es ist hiernach kein Zweifel, dafs die Formel der Uroxansäure $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ ist, und auch nicht der geringste Grund vorhanden, anzunehmen, dafs darin noch Krystallwasser enthalten sei.

Die Entstehung der Uroxansäure erklärt sich daher nicht, wie Städeler annahm, durch blofses Eintreten von Wasser, sondern die Uroxansäure ist ein *Oxydationsproduct* der Harnsäure, und der Luftzutritt ist zu ihrer Bildung nothwendig. Folgende Gleichung erklärt ihre Entstehung :

Ich habe zu Anfang angegeben, daß ich aus der von mir gegebenen Constitutionsformel der Harnsäure die Unmöglichkeit der Städeler'schen Formel der Uroxansäure erschlossen hätte. In der That kann nach dem Schema *)

1 Atom Sauerstoff in das Glied CH_2 eintreten; $\text{N}(\text{CN})$ (ein Rest des Cyanamids) kann durch Aufnahme von H_2O in $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}$ übergehen, und durch Oeffnung der geschlossenen Kette kann nochmals H_2O an irgend einem Glied (z. B. bei $\text{NH}-\text{CO}$) eintreten; durch abermaligen Eintritt von H_2O müßte aber der Zusammenhang der ganzen Kette zerstört werden.

Die Stelle, an welcher das erwähnte zweite Molecul Wasser eintritt, ist erst noch durch weitere Versuche zu ermitteln. Nur *beispielsweise* gebe ich folgende Formel der Uroxansäure :

Die Veränderungen, welche das Eintreten von 1 At. Sauerstoff und 2 Mol. Wasser in der Harnsäure hervorgebracht hat, sind sehr characteristisch. 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. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade die Structur der Harnsäure in einer geschlossenen Kette wesentlich ihre Angreifbarkeit vermindert.

*) In der 5. Auflage meines Lehrbuchs der organischen Chemie S. 799 habe ich schon vermuthungsweise die richtige Formel der Uroxansäure gegeben.

Kolbe *) hat kürzlich eine andere Constitutionsformel der Harnsäure (und ihrer Oxydationsproducte) aufgestellt, indem er sie als Cyanamidderivat der Oxymalonsäure auffasst und ihre Formel

schreibt.

Diese Formel erklärt zunächst durchaus nicht die *einzige* bekannte *Spaltungsweise* der Harnsäure, nämlich die glatte Zerlegung derselben in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, welche ich vor einigen Jahren entdeckte **). Sie ist ferner nicht in Uebereinstimmung zu bringen mit der Zusammensetzung der Uroxansäure, wie ich sie im Vorhergehenden begründet habe. Zwar könnte man mit Zugrundelegung von Kolbe's Formel der Harnsäure der Uroxansäure die Structurformel

geben, welche jedoch unannehmbar ist, weil sie voraussetzt, daß C zweimal OH binde, was bekanntlich allen Erfahrungen widerspricht.

Endlich giebt sie keinen Aufschluß über die schwierige Zersetzbarkeit der Harnsäure, da man im Gegentheile voraussetzen sollte, das Glied C(NH)H, am Ende der Kette, müßte leicht die Elemente des Wassers aufnehmen.

Was Kolbe's Formeln der *Oxydationsproducte* der Harnsäure betrifft, so sind sie zum Theil, wie z. B. die der Alloxansäure, Oxalursäure und Hydantoinsäure, mit den gewöhnlich angenommenen Structurformeln ganz übereinstim-

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft III, 183.

**) Diese Annalen CXLVI, 144.

mend. Die Oxalursäure z. B. schreibt Kolbe $\left\{ \begin{array}{c} \text{CO}, \text{COH}_2\text{N} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}.$

Ich gebe in meinem Lehrbuch ihr die Formel $\begin{array}{c} \text{CO-NH-CO-NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array},$

welche denselben Gedanken, nur in deutlicherer Weise, wie Kolbe's Formel ausdrückt.

Für das Alloxan, die Parabansäure und das Hydantoin, welche von obigen Säuren sich durch Mindergehalt von H_2O unterscheiden, nimmt Kolbe an, daß darin statt des Theils $\text{CO} \cdot \text{NH}_2$ der um H_2O verminderte Rest CN enthalten sei.

Zunächst ist zu bemerken, daß die Verwandlung der erwähnten Säuren in Alloxan, Parabansäure oder Hydantoin nicht ausführbar ist, wohl aber die umgekehrte Verwandlung. Ferner behalten Alloxan, Parabansäure und Hydantoin, nach Kolbe's Formulirung, das in der Alloxansäure, Oxalursäure und Hydantoinsäure enthaltene Glied $\text{CO} \cdot \text{OH}$, welches sie zu bestimmten Säuren stempelt. Die Parabansäure erhält z. B. die

Formel $\begin{array}{c} \text{CO-NH-CN} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ (nach der jetzt gebräuchlichen Bezeich-

nungsweise). Die Parabansäure ist aber keine Carbonsäure; sie vereinigt sich nicht mit Ammoniak zu einem Ammoniumsalz, sondern zu einem Amid (Oxaluramid), und mit Anilin bildet sich Phenylloxaluramid. Mit Alkalien vereinigt sie sich (analog wie das Alloxan) zu oxalursäuren Salzen. Das Alloxan und das Hydantoin geben eben so wenig Ammoniumsalze; ersteres giebt damit das wenig bekannte Verwandlungsproduct, die Mycomelinsäure. Es scheint mir hiernach weit richtiger zu sein, in dem Alloxan, der Parabansäure und dem Hydantoin das die entschiedenen Säuren characterisirende Glied $\text{CO} \cdot \text{OH}$ nicht anzunehmen, sondern ihre Formel etwa in der von mir früher entwickelten Weise auszudrücken.

Die von mir gegebene Structurformel des *Hydantoins*
 $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}-\text{CH}_2 \\ | \\ \searrow \text{NH}-\text{CO} \end{array}$ entspricht der von Baeyer *) entdeckten Bil-
 dungsweise dieses Körpers aus Monobromacetylharnstoff
 $\text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ | \\ \searrow \text{NH}-\text{CO} \end{array} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, durch Behandlung mit weingeistigem
 Ammoniak. Indem HBr austritt, schließt sich die Kette.

Nimmt man für das Hydantoin die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{CN} \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$ an,

so müßte eine völlige Umlagerung der Atome hierbei statt-
 finden. So lange inzwischen Kolbe einen Unterschied zwi-
 schen dem Amid der Carbaminsäure und dem Diamid der
 Kohlensäure (also wohl auch zwischen dem Amid der Ox-
 aminsäure und dem Diamid der Oxalsäure u. s. w.) annehmen
 zu müssen glaubt, sind Discussionen dieser Art zwecklos.

Ueber den Einfluß des Wassers auf die
 wechselseitige Zersetzung von Salzen und
 die sie begleitenden Wärmewirkungen;

von C. Marignac **).

Thomsen hat vor Kurzem eine Abhandlung veröffent-
 licht ***), welche sehr wichtige und sehr gut ausgeführte
 Untersuchungen über die bei wechselseitigen Zersetzungen

*) Diese Annalen CXXX, 158.

**) Aus d. Archives des sciences physiques et naturelles, nouv. pér.,
 XXXVI, 319 mitgetheilt.

***) Pogg. Ann. CXXXVIII, 65.