

## Ueber Uroxansäure und Oxonsäure.

Einfache Methode zur Darstellung derselben nebst Analyse einiger ihrer Salze.

Von

**Ernst Edv. Sundwik.**

(Helsingfors, physiologisch-chem. Laboratorium.)  
(Der Redaction zugegangen am 9. November 1894.)

Vor einigen Jahren fand ich, dass eine alkalische Harnsäurelösung, die über den Sommer in geschlossenem Gefässe gestanden war, eine Menge schöner Krystalle abgesetzt hatte. Bei näherer Untersuchung ergab es sich, dass diese aus Alkaliuroxanat bestanden, ebenso dass diese Art der Darstellung der Uroxansäure gerade dieselbe war, der sich Städeler<sup>1)</sup> und Strecker<sup>2)</sup> bedient hatten. Da aber diese Methode eine Zeit von mehreren Monaten erforderte, und ich gern eine grössere Menge dieses interessanten Products erhalten wollte, des ersten und einfachsten Oxydationsproductes der Harnsäure, setzte ich mir das Ziel vor, eine einfachere, vor Allem aber weniger kostspielige und zeitraubende Methode für die Darstellung zu erfinden. Hier mag es bemerkt werden, dass bei der erwähnten Methode neben Alkaliuroxanat unter noch nicht bekannten Umständen auch Alkalioxonat erhalten wurde. — Medicus<sup>3)</sup> gab diesem Stoffe (der Oxonsäure) die Formel  $C_4H_5N_3O_4$ , während die Formel der Uroxansäure nach Strecker  $C_5H_8N_4O_6$  ist. Die Uroxansäure ist auch auf dem Wege erhalten worden, dass man eine alkalische Lösung von Harnsäure eine Zeit lang hat kochen lassen und dann die Oxydation durch Luftleitung vollbracht hat<sup>4)</sup>.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXX, S. 120.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CLV, S. 177.

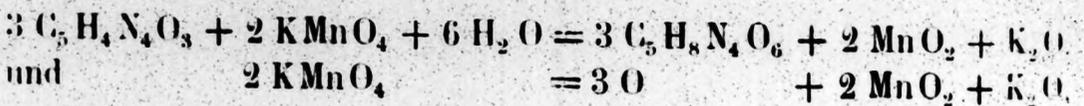
3) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CLXXX, S. 230, und Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. X, S. 546.

4) Loc. cit.

Meiner Ansicht nach dürfte eine so einfache Sache, wie eine leichte Oxydation der Harnsäure, nicht nur in einfacherer Weise, sondern auch in kürzerer Zeit, mit gewöhnlichen Mitteln (d. h. hier Kaliumpermanganat) zu Stande gebracht werden, wenn man nur nöthige Vorsichtsmassregeln in Acht nehmen würde. Nach mehreren vergeblichen Versuchen zeigte es sich, dass die folgende Methode am leichtesten zum Ziele führte.

Wird Kaliumpermanganat zur in Wasser suspendirten Harnsäure gebracht, so entsteht Allantoin<sup>1)</sup> unter starker Gasentwicklung. Wird dagegen dasselbe Salz in kleinen Portionen nach und nach unter Umschüttelung zur alkalischen Lösung von Harnsäure gebracht, während dessen man sorgfältig alle Erhitzung vermeidet, so wird das Salz beinahe augenblicklich entfärbt, und diese Entfärbung findet statt, bis 62 à 63% auf 100 Harnsäure zugesetzt wird. Setzt man noch mehr hinzu, so entfärbt sich die Mischung nicht, oder erst nach Tagen und Wochen. Das Mangandioxyd scheidet sich rasch ab, nach einigen Stunden, oder über die Nacht.

Dieselbe Menge Kaliumpermanganat wurde auch von Claus gebraucht, um Allantoin darzustellen. Sie entspricht einer genauen molekularen Quantität von Sauerstoff, oder einem Atom Sauerstoff für jedes Molekül der angewandten Harnsäure:



Die von mir erfundene Methode gestattet nun die Darstellung der Alkaliuroxanate in gleich vielen Stunden, als es ihrer früher Monate bedürfte. Ich will hier die Darstellung nach meiner Methode angeben, mit der Bemerkung, dass man am besten thut, das leichter krystallisirbare Natriumsalz erst darzustellen.

100 gr. Harnsäure werden in eine auf dem Wasserbade heiss gemachte Lösung von etwa 66 gr. Natriumoxydhydrat in 2000 cbcm. Wasser gebracht, wobei unter Umschütteln die

<sup>1)</sup> Claus, Ber. VII, S. 227 (1874).

Säure sich bald löst. Der Kolben wird nun mit dem Inhalt zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt, 62 gr. gepulverten Kaliumpermanganat unter Schütteln nach und nach zugemischt. Wenn nöthig, kühlt man darunter das Gefäß mit kaltem Wasser ab. Nach einigen Stunden filtrirt man die klare Lösung vom Mangandioxyde ab, verdunstet sie auf dem Wasserbade bis auf 400 bis 500 ccm. und lässt sie in der Kälte (am besten bei  $-10^{\circ}$  C.) stehen. Ist die Lösung richtig verdunstet, erstarrt sie gewöhnlich völlig, und man hat nur die Krystallmasse auf das Saugfilter zu nehmen, auszupressen in möglichst wenig Wasser bei  $60-90^{\circ}$  C. zu lösen und zum zweiten Male krystallisiren zu lassen. Nöthigenfalls wird noch das Verfahren repetirt, und das Salz ist fast völlig rein. — 100 gr. Harnsäure gibt auf diese Weise bis 70 und 80% Rohproduct. Oxonsäure bildet sich nicht bei richtiger Anwendung dieser Methode, kann sich doch wahrscheinlich unter gewissen Bedingungen bilden, wie wir es später sehen werden.

Das Salz zeigt alle Reactionen der uroxansäuren Salze, und werden diese darum hier nicht mehr berührt. Einige Analysen verschiedener uroxansäuren Salze will ich doch folgen lassen. — Obgleich das Natriumsalz erst dargestellt wurde, will ich doch hier erst die Analyse des Silbersalzes mittheilen.

#### I. Analyse des Silberuroxanates.

1.	1,9565 gr. Ag-Salz gab	0,524 gr. Ag =	49,60 %	} Mittel: 49,52% Ag.
2.	0,6133 » » »	0,3038 » » =	49,535 »	
3.	0,6455 » » »	0,320 » » =	49,57 »	
4.	0,5083 » » »	0,2508 » » =	49,38 »	

$C_6H_6Ag_2N_4O_6$  erfordert 49,77% Ag.

Die analysirten Salze wurden durch Fällung und Auswaschen erhalten; und halten sie gern kleine Quantitäten Alkalisalz zurück. Das Salz bildet nadelförmige Krystalle.

#### II. Analyse des Natriumuroxanates.

Das Natriumsalz verwittert nicht und gibt leicht beim Liegen im offenen Gefässe mechanisch anhängendes Wasser ab. Nachdem das Salz mehrmals zwischen Löschpapier ge-

presst worden war, habe ich auf der Waage eine zur Analyse hinreichende Menge tarirt. Nach einiger Zeit tritt constantes Gewicht ein, und bleibt so auch über der Nacht im theilweise geöffneten Schranke. (Die Waage enthielt kein Chlorcalcium oder Schwefelsäure.)

1.	1,054	gr. Salz gab	0,3635	gr. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	=	11,171	% $\text{Na}_2$	} Mittel 11,12
2.	0,7915	»	0,2742	»	=	11,03	»	
3.	1,1375	»	0,3915	»	=	11,15	»	
4.	0,745	»	0,1022	» $\text{N}_2$	=	13,72	» $\text{N}_2$	} Mittel 13,77
5.	0,992	»	0,1379	»	=	13,88	»	
6.	1,552	»	0,2128	»	=	13,71	»	
7.	0,8185	»	0,2885	» $\text{H}_2\text{O}$	=	35,25	» $\text{H}_2\text{O}$	

Das früher nicht analysirte Salz hat also die Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Na}_2\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , welche Formel erfordert: 11,27%  $\text{Na}_2$ , 13,72%  $\text{N}_2$  und 35,29%  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Analysiren habe ich Salze verschiedener Darstellungen gebraucht. Die Stickstoffbestimmung ist nach Kjeldahl gemacht. Die directe Wasserbestimmung (bei  $110^\circ\text{C}$ .) gibt leicht unrichtige Resultate, vielleicht durch Zersetzung 0,5 bis 1% zu viel.

### III. Analyse des Kaliumuroxanates.

In diesem Salze habe ich den Kaliumgehalt bestimmt als Sulphat, auch einmal nur den Stickstoffgehalt, hier wie überall nach Kjeldahl.

1.	0,8620	gr. Salz gab	0,4015	gr. $\text{K}_2\text{SO}_4$	=	20,91	% $\text{K}_2$	} Mittel: 21,05
2.	1,2645	»	0,598	»	=	21,19	»	
3.	2,1625	»	0,322	» $\text{N}_2$	=	15,05	» $\text{N}_2$	

Hieraus wird das Molekül (für  $\text{K}_2 = 21,05\%$ ) zu 370 berechnet, ebenso von dem  $\text{N}_2$ -Gehalt. Die Formel ist also  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{K}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 368$ , welche erfordert: 21,19%  $\text{K}_2$  und 15,22%  $\text{N}_2$ .

Der Wassergehalt kann schwerlich direct bestimmt werden, weil das Salz in höherer Temperatur wahrscheinlich theilweise zersetzt wird. Strecker<sup>1)</sup>, der dieselbe Schwierigkeit beobachtet hat, gibt die Formel des Salzes an als  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_9\text{K}_2$ , das heisst mit anderen Worten: das Salz enthalte gegen  $3\frac{1}{2}$  Mol.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Ph., Bd. CLV, S. 180.

Krystallwasser, woneben der Kalium- und Kohlenstoffgehalt schlecht stimmen<sup>1)</sup>. Mulder<sup>2)</sup> fand in demselben Salze 21,2% Kalium und Strecker 21,6% bis 21,5%. Mulder's Analyse ist also die richtige, wie auch meine Analysen zeigen. Medicus<sup>3)</sup> bemerkt auch, dass die Analysen Strecker's durchgehend ausgeführt sind, nicht von ihm selbst, sondern von seinen «Practicanten».

#### IV. Analyse des Baryumuroxanates.

Dieses Salz hat Strecker<sup>4)</sup> durch Fällung einer concentrirten Uroxanatsalzlösung mit Baryumsalz und Umkrystallisiren des Niederschlags erhalten, und gibt er an, dass dasselbe 5 Mol. H<sub>2</sub>O enthält.

Ein solches Salz habe ich nicht erhalten können.

Wird eine kaltgesättigte Lösung von Natriumuroxanat mit Baryumnitratlösung versetzt, so entsteht ein scheinbar amorpher Niederschlag, der (besonders wenn die Lösung nicht concentrirt genug war) beim Schütteln verschwindet. Später wird der Niederschlag permanent, flockig, und verwandelt sich bald zu einer schönen Krystallmasse. Ein Ueberschuss an Baryumsalz muss vermieden werden, denn Lösung des Niederschlages folgt dann in höherem oder niedrigerem Grade. Eine Umkrystallisirung des Salzes ist nicht unschwer zu bewerkstelligen, da das Salz sehr schwerlöslich ist. Das gefällte Salz enthält dagegen Alkalisalz zurück, von welchen es nur schwer durch Auswaschen zu reinigen ist. Der Baryumgehalt wird darum gewöhnlich etwas zu niedrig in den Analysen.

Hier folgen einige Analysen:

#### V. Analyse des Baryumuroxanates.

1. 0,9068 gr. Salz gab 0,5108 gr. BaSO <sub>4</sub> = 33,121 % Ba	) Mittel: 33,205 % Ba.
2. 1,0638 » » » 0,5993 » » = 33,130 » »	
3. 0,5515 » » » 0,2645 » BaCO <sub>3</sub> = 33,360 » »	
4. 1,505 » » » 0,2092 » N <sub>2</sub> = 13,767 % N <sub>2</sub>	

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Ph., Bd. CLXXV, S. 223, Note.

<sup>2)</sup> Ber. 8, S. 1291.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. u. Ph., Bd. CLXXV, S. 181.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

Vom Baryumgehalte wird das Molekül zu 411, vom Stickstoffgehalt zu 409 berechnet.

Das Molekül des Salzes ist also:  $C_5H_6N_4O_6Ba \cdot 3H_2O = 409$ , welche Formel 33,5% Baryum und 13,70% Stickstoff erfordert.

Strecker gibt den Wassergehalt des Salzes zu 5 Molekülen an. Das feinkrystallisirte Salz ist nur schwer von anhängendem Wasser zu befreien.

#### VI. Analyse des Calciumuroxanates.

Das Calciumuroxanat verhält sich überhaupt wie das Baryumsalz. Ich habe die Fällung mit Chlorcalcium nur auf dem Filter ausgewaschen und zwischen Löschpapier mehrmals gepresst u. s. w. Nur eine Analyse habe ich ausführen können.

1.4830 gr. Salz gab 0.445 gr.  $CaCO_3 = 0.1780$  gr.  $Ca = 12.00\%$   $Ca$ .

Aus dem Calciumgehalt wird das Molekül zu 333 berechnet, und ist also die Formel des Salzes  $C_5H_6N_4O_6Ca \cdot 4H_2O = 330$ , welche 12,12%  $Ca$  erfordert.

Auch Strecker gibt dieselbe Zusammensetzung an.

Die Oxonsäure. Wie schon oben bemerkt ist, bildet sich diese Säure nicht oder nur in sehr kleinen Mengen bei obiger Reaction. Dagegen habe ich eine Säure, die höchstwahrscheinlich Oxonsäure ist, mehrmals in kleinen Quantitäten erhalten und zwar in folgender Weise.

Ist einmal Uroxansäure gebildet, muss sich Oxonsäure daraus darstellen lassen durch Wegnahme von  $NH_3$  und  $CO_2$ :



Ich habe darum entweder die Mutterlauge nach der Darstellung von Uroxansäure oder auch Uroxansäure in Wasserlösung (mit Natriumoxydhydrat versetzt) 4 bis 6 Stunden gekocht. Die filtrirte Lösung habe ich nach dem Erkalten mit Essigsäure in Ueberschuss versetzt. Nach einigen Stunden hat sich dann einige Mal ein aus dicken Nadeln in Rosettenform bestehendes Salz abgeschieden. Auf dem Saugfilter habe ich es ausgewaschen, unter der Luftpumpe über Schwefel-

säure getrocknet und analysirt. Einen Theil habe ich in Wasser gelöst, mit Silbernitrat gefällt und das Silbersalz analysirt.

1. 0,37 gr. des Na-Salzes gab 0,116 gr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 0,0376$  gr.  $\text{Na}_2 = 10,2\%$  Na.

Von 10,2% Na berechnet man das Molekül zu 226. Die Formel des Salzes wäre dann:  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{Na} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 226$ .

Doch hat Mangel an Salz eine zweite Analyse verhindert, und kann ich das Resultat der Analyse als sicher betrachten.

2. 0,469 gr. Ag-Salz gab 0,2695 gr. Ag = 57,46% Ag.

Es hat sich also hier das neutrale Silbersalz  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{Ag}$  gebildet, welches erfordert 57,9% Ag.

Das gefällte Silbersalz ist gelatinös, amorph (?) und schrumpft hornartig zusammen beim Trocknen. — Diese Salze sind noch nicht analysirt. Die Umstände, unter welchen sich die Oxonsäure bildet, habe ich noch nicht in befriedigender Weise erforschen können. Ich will darum später eingehender diese Sache zu erforschen suchen.