

Notiz über Glycocoll.

Von

Docent Dr. **Adolf Jolles** in Wien.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. u. Dr. Ad. Jolles in Wien.

Der Redaction zugegangen am 7. November 1900.

Nachdem bei zahlreichen Reactionen physiologisch wichtiger Substanzen, wie Eiweisskörper, Purinbasen, Hippursäure etc., als Spaltungsprodukt Glycocoll in wechselnden Mengen auftritt, so habe ich mich veranlasst gesehen, diesen Körper bezüglich seines Verhaltens gegenüber gewissen Reagentien — insoweit dies meine Arbeiten über die Spaltungen der Purinbasen¹⁾ etc. tangirt — zu studiren.

Zunächst habe ich reines Glycocoll der Einwirkung von Permanganat in schwefelsaurer Lösung in der Kochhitze unterworfen, und zwar in gleicher Weise, wie ich dies zum Zwecke der Spaltung der Purinbasen angegeben habe.¹⁾ Demzufolge wurden circa 0,5 g Glycocoll in etwa 100 ccm. Wasser gelöst, 10 ccm. concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und auf dem Drahtnetze gekocht, unter tropfenweisem Zusatze einer Permanganatlösung, die pro Liter 8 g KMnO_4 enthielt. Hierbei trat selbst bei anhaltendem Kochen keine wahrnehmbare Entfärbung des Permanganates ein, und es konnte auch keine Spaltung constatirt werden. Das Glycocoll erwies sich somit als sehr resistent gegen Permanganat in saurer Lösung, so dass die Oxydation unter den eingehaltenen Bedingungen so gut wie gar nicht stattfindet. Der Grund hierfür dürfte offen-

¹⁾ Ueber eine quantitative Reaction bei den Ureiden und Purinderivaten. Von Adolf Jolles. Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd XXXIII S. 1246 und 2120.

bar in der ringförmigen Structur des Glycocolls $\text{NH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O}$ zu suchen sein, das in der sauren Lösung als inneres Salz der Amidoessigsäure vorhanden ist. Für diese Auffassung spricht nicht nur der Umstand, dass in alkalischer Lösung, wo der Ring nach Analogie der Lactone aufgespalten wird, die Oxydation zu Harnstoff erfolgt,¹⁾ sondern auch die Beobachtung, dass Glycocollester, indem der Eintritt der Aethylgruppe den Ringschluss unmöglich macht, sofort Permanganat entfärbt.

Bei der Einwirkung von starker Lauge auf Glycocoll bildet sich nach Harsford (Ann., Bd. 60, S. 1) Ammoniak. Ich habe diesen Versuch in der Weise wiederholt, dass ich gewogene Mengen von Glycocoll mit concentrirter Kalilauge (1:1) in bedeutendem Ueberschusse versetzt und mehrere Stunden im Kjeldahl-Destillationskolben behandelt habe. Das Destillat wurde in Salzsäure aufgefangen, abgedampft, der Rückstand mit Platinchlorid gefällt. Nach mehrfachem Einengen wurden die Platinniederschläge auf gewogenem Filter gesammelt, mit Alkoholäther gewaschen, getrocknet und geglüht. Aus der Menge des Platinsalmiaks ($\text{PtCl}_6[\text{NH}_4]_2$) wurde die Gesamtmenge des Ammoniaks berechnet. Die Bestimmung des metallischen Platins erfolgte zu dem Zwecke, die Zusammensetzung des Niederschlages als Platindoppelsalz des Ammoniaks unzweifelhaft festzustellen.

Der Versuch ergab, dass das Glycocoll bei längerer Einwirkung von starker Lauge nur eine sehr geringe Spaltung in Ammoniak und Essigsäure erfährt. Zum Nachweise der Essigsäure wurde folgender Weg eingeschlagen: der Rückstand von der Kjeldahl-Destillation wurde mit Schwefelsäure übersättigt, zweimal mit Wasserdampf destillirt, mit Calciumcarbonat gekocht, heiss vom Calciumcarbonat filtrirt, eingedampft. Der Rückstand wurde im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit Salpetersäure quantitativ in den Platintiegel gespült und geglüht.

¹⁾ Ueber die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff. Von Adolf Jolles. Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XXXIII, S. 2834.

Beleg-Analyse.

I. Ammoniak.

Verwendet 0,2616 g Glycocoll.

Filterglas ohne Pt-Salz = 32,6393 g.

» mit » = 32,7053 »

0,0528 g Niederschlag.

Platintiegel ohne: 9,9539 g

» mit: 9,9771 »

0,0232 g Platin, entsprechend 0,00405 g Ammoniak.

II. Essigsäure.

Schaale ohne Ca-Salz: 31,2684 g

» mit » 31,3044 »

0,0360 g Ca-Salz, entsprechend 0,0273 g Essigsäure.

Tiegel ohne = 23,4101 g

» + CaO = 23,4226 »

0,0125 g CaO = 34,71 % des Salzes.

CaO für essigsauren Kalk berechnet 35,44 %

CaO gefunden 34,71 %

Ein interessantes Verhalten zeigt Glycocoll gegenüber Bromlauge. Es nimmt Brom auf, wahrscheinlich unter Bildung eines Additionsproduktes. Stickstoff wird hierbei im Gegensatz zu Harnstoff, Ammoniak und Säureamiden nur in Spuren entwickelt. Nichtsdestoweniger muss eine ziemlich tiefgreifende Veränderung durch die Bromlauge eingetreten sein, indem nach Vertreiben des überschüssigen Broms mit Salzsäure der gesammte Stickstoff in einem mit Phosphorwolframsäure fällbaren Körper sich wiederfindet, während ja unverändertes Glycocoll bekanntlich durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird.

Dieses Verhalten kann jedenfalls dazu benützt werden, um Glycocoll neben Harnstoff, Ammoniak und nicht in Ammoniak zerfallenden Körpern nachzuweisen, indem diese Körper durch Bromlauge ihren ganzen Stickstoff abgeben.

Der im Phosphorwolframsäureniederschlag enthaltene Stickstoff lässt sich durch Lauge zum grossen Theile in Form von Ammoniak frei machen. Zu diesem Zwecke wurde der Nieder-

schlag quantitativ in den Kolben des Kjeldahl-Destillationsapparates gebracht, mit Kalilauge (1 : 1) in starkem Ueberschusse versetzt und in verdünnte Salzsäure destillirt. Der Inhalt der Vorlage wurde quantitativ in eine Glasschaale gewaschen, zur Trockene verdampft, mit etwas Wasser aufgenommen und mit einer stark concentrirten Platinchloridlösung versetzt, etwas eingeengt und 24 Stunden stehen gelassen. Langsam bildet sich ein grosskrystallinischer Niederschlag. Dieser wird auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, dieses mit Alkohol und Aether gewaschen und wieder eingeengt, mit Platinchlorid versetzt und 24 Stunden stehen gelassen — es bildet sich ein neuer Niederschlag. Dieser wird wieder wie oben filtrirt, und das Filtrat zum dritten Male gefällt, wobei noch ein minimaler Niederschlag entsteht.

Wie die Beleganalysen zeigen, ergab die Platinbestimmung, dass die Base NH_4Cl ist. Die Ammoniakbildung beginnt schon beim Entfernen des überschüssigen Broms durch Kochen mit Salzsäure, indem in diesem Stadium Nessler'sches Reagens eine stark positive Reaction ergab. Ueber die intermediär gebildeten Produkte lassen sich derzeit keine auf Experimente gestützte Angaben machen.

Einen Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen dieser Reaction dürfte die Beobachtung ergeben, dass nach dem Abdestilliren des Ammoniaks mit Kali erhebliche Mengen von Ameisensäure constatirt wurden.

Der hierbei eingehaltene Vorgang war folgender:

Der Rückstand von der Kjeldahl-Destillation wurde quantitativ in den Kolben eines Destillationsapparates für Wasserdampfstrom gebracht, der vorher auf dichten Schluss geprüft wurde. Nach Uebersättigen mit Schwefelsäure, wobei Aufbrausen eintritt, wurde destillirt. Das Destillat reagirt schwach sauer. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende nicht mehr sauer reagierte. Es wurde noch einmal mit Wasserdampf destillirt, um von übergespritzten Spuren Schwefelsäure zu reinigen, mit kohlensaurem Kalk gekocht, heiss vom kohlensauren Kalk filtrirt, eingedampft und im Toluolbad getrocknet. Das Salz wurde mit HNO_3 gelöst,

quantitativ in den Platintiegel gebracht, abgedampft, gekühlt, CaO gewogen. In einer zweiten Probe wurde die organische Säure freigemacht, mit Silbernitratlösung versetzt und erwärmt, es scheidet sich Silber ab, charakteristisch für Ameisensäure. Das Auftreten der Ameisensäure und des Ammoniaks spricht einigermaßen für die vorübergehende Anwesenheit von Cyanwasserstoff.

Beleg-Analysen.

I. Phosphorwolframsäureniederschlag von 0,5163 g reinem Glycocoll wird quantitativ in den Kolben des Kjeldahl-Apparates gebracht; ganze Behandlung wie früher.

Filterglas ohne Pt-Salz	48,0216 g
» mit »	48,6320 »
	0,6104 g

Der Platindoppelsalzniederschlag wurde durch wiederholte Fällung quantitativ gesammelt, steht also im quantitativen Verhältnisse zum Ausgangsglycocoll.

Tiegel ohne	15,4562 g
» mit	15,7236 »
	0,2674 » Pt,
	entsprechend 0,0967 g Ammoniak.
Gefunden	Pt 43,87 %
Theoretisch für Ammoniumplatinchlorid	44,09 »
Differenz	0,22 %.

II. Rückstand von der Kjeldahl-Destillation; Bestimmung des Kalksalzes.

Schaale ohne Salz	29,5095 g
» mit »	29,7712 »
	0,2617 g Salz.
Platintiegel leer	23,4034 »
» mit CaO	23,5140 »
	0,1106 g CaO
	d. h. 42,26 % CaO des Salzes.
Theoretisch für ameisensauren Kalk $\left(\text{Ca} \begin{array}{l} \text{OOCH} \\ \text{OOCH} \end{array} \right)$	43,08 %
gefunden	42,16 »
Differenz	0,08 %.