

Über die Bildung von Uroxansäure und Allantoin aus Harnsäure.

Von

Ernst Edw. Sundwik, Helsingfors.

(Der Redaktion zugegangen am 17. März 1904.)

In einem Aufsatz vom Jahre 1894 (Über Uroxansäure und Oxonsäure, Diese Zeitschrift) habe ich gezeigt, daß beim Oxydieren von Harnsäure mit etwa 62% Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bis 70 und 80% Natriumuroxanat entstehen, oder da 100 Teile Harnsäure fast 243 Teilen kristallisierten Natriumuroxanats entsprechen,¹⁾ wenn die Oxydation in möglichst einfacher Weise zustande käme, etwa ein Drittel der berechneten Menge. — Ich habe auch einige Salze dieser Säure analysiert und die Resultate zur gleichen Zeit angegeben.

Schon früher hatte Claus (Berichte der Deutsch. Chem. Ges. VII, S. 227) gezeigt, daß Harnsäure, in Wasser suspendiert und mit derselben Menge Kaliumpermanganat (62% in Lösung) oxydiert, die theoretische Menge Allantoin gab.²⁾ Nach dem Ansäuern der entfärbten Oxydationsmischung mit Essigsäure bekam er fast reines Allantoin. Ich bemerke hierzu, daß sowohl Claus als ich vorausgesetzt haben, daß möglichst niedrige Temperatur eingehalten wurde. Claus säuerte die vom Permanganat entfärbte Oxydationsmischung gleich mit Essigsäure an; ich dagegen ließ einige Zeit stehen oder verdampfte gleich zur Kristallisation.

Diese beiden Befunde wären unerklärlich, wenn ich nicht folgende noch bessere Methode zur Darstellung von Allantoin gefunden hätte:

¹⁾ Natriumuroxanat = $C_5H_6Na_2N_4O_6 \cdot 8H_2O$.

²⁾ Es entwickelt sich nach Claus CO_2 , was zu erwarten ist, da ja eine ungenügende Menge Alkali zugegen ist.

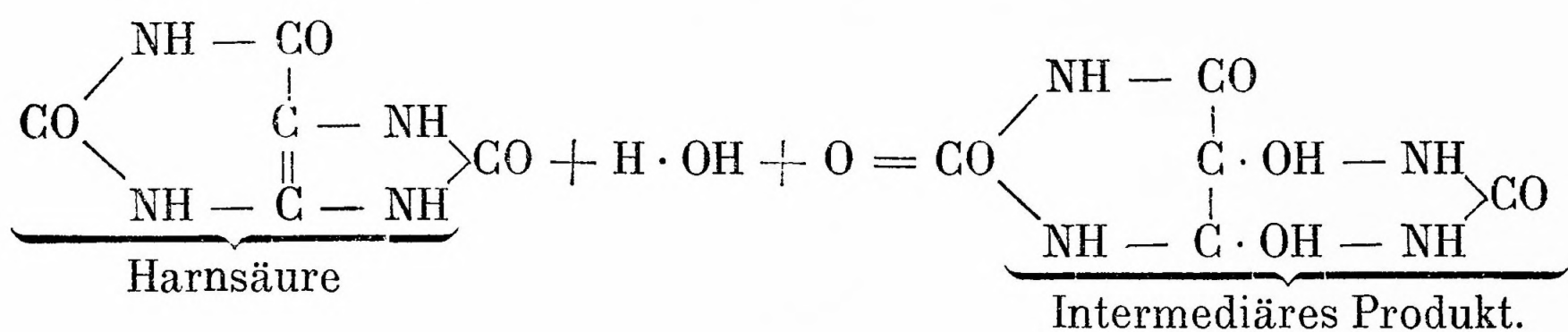
Werden nämlich, ganz wie beim Bereiten von Uroxansäure, nach meiner Methode, 100 g Harnsäure zu etwa 2 l mit Wasser aufgeschwemmt, durch Natriumhydratlösung zur Lösung gebracht und mit einer kalten konzentrierten Lösung von 62 g Kaliumpermanganat unter Umschütteln versetzt, so entfärbt sich die Oxydationsmischung sehr bald, höchstens nach etwa einer Stunde. Wird diese Mischung mit Essigsäure nach raschem Filtrieren angesäuert und zur Kristallisation eingedampft, so erhält man fast die theoretische Menge Allantoin. Claus hält viel darauf, daß die filtrierte Oxydationsmischung sehr bald angesäuert würde, da andernfalls Oxalsäure gebildet würde und damit ein Verlust an Allantoin eintrete. Bemerken will ich hierzu, daß einigemal 12 und mehrere Stunden vergingen, ehe ich nach der Clausschen Methode ein farbloses Filtrat bekommen konnte.¹⁾ Jedenfalls vollzieht sich diese Oxydation sehr langsam im Vergleich mit der Oxydation in alkalischer Lösung, meiner Angabe nach. Auch findet man beim Oxydieren nach meiner Methode gar keine, oder doch nur Spuren von Oxalsäure.

Hier bildet sich also bei ganz gleicher Oxydation mit Permanganat nach Claus Allantoin, nach meiner Angabe Uroxansäure, und ich habe nachweisen können, daß auch beim Lösen von Harnsäure in Natriumhydratlösung und darauffolgender Oxydation ebenfalls Allantoin gebildet wird. Nur muß man, sowohl nach Claus als nach meiner Methode, gleich das entfärbte Filtrat mit Essigsäure ansäuern, dann nötigenfalls zur Kristallisation verdampfen. Auch beim Neutralisieren der oxydierten Lösung meiner Methode entsprechend mit Salzsäure und Einengen bekommt man Allantoin, doch, wie es scheint, weniger.

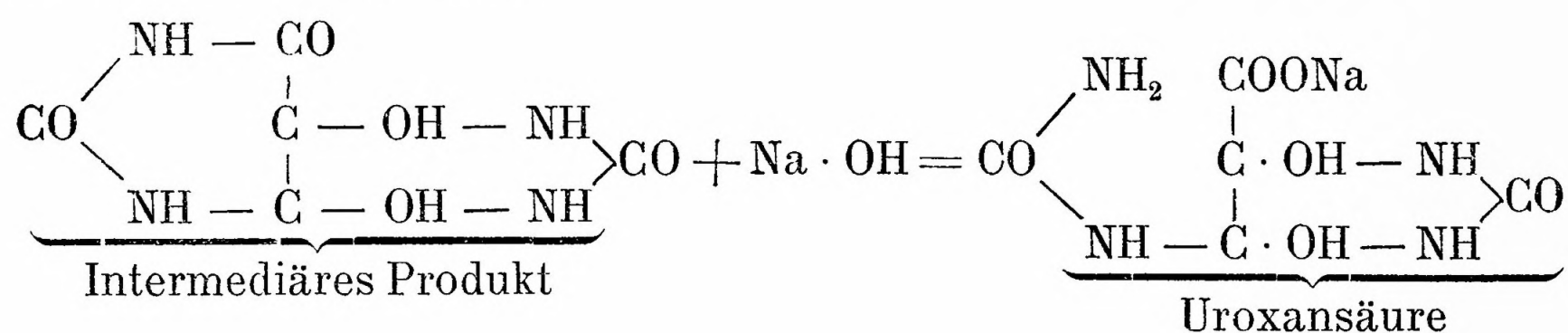
Diese Bildung von zwei Stoffen kann, meiner Ansicht nach, nur so erklärt werden, daß man die Bildung eines intermediären Produkts annimmt, welches dann bei der Behandlung

¹⁾ Vielmal war der erhaltene Rückstand rot gefärbt nach dem Verdampfen der Lösung.

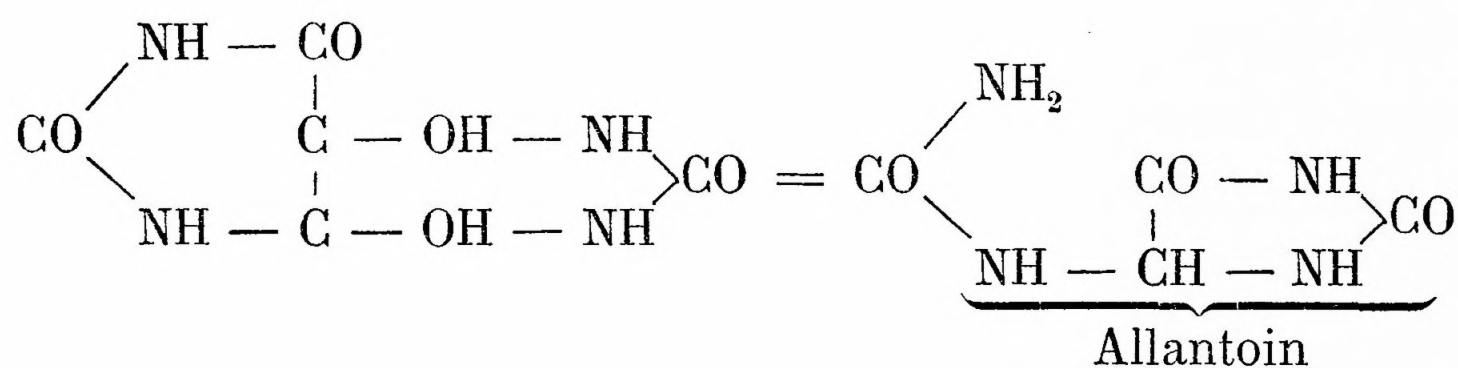
mit Essigsäure in anderer Weise zerfällt, als beim Behandeln mit Alkali, d. h.: beim Stehen der alkalischen Lösung, bezw. beim Verdunsten derselben in der Hitze. Ich denke mir den Vorgang wie folgt:



Dieses Zwischenprodukt gibt beim Stehen in alkalischer Lösung, bezw. beim Verdampfen der Lösung zur Kristallisation, in Uroxansäure über:



und beim Ansäuern, d. h. beim Neutralisieren des freien Alkalis durch Säure in Allantoin

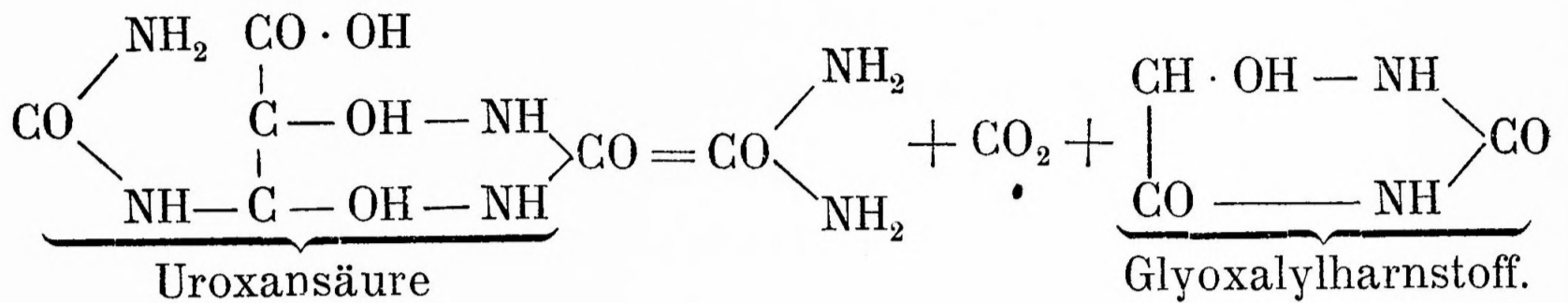


oder: H · OH tritt ein, scheidet CO₂ aus und gibt ein Atom H an NH, wodurch —NH₂ entsteht. Das zweite H-Atom lagert sich an C · OH, wodurch CH · OH entsteht. Nun scheidet sich H₂O aus und Allantoin ist gebildet.

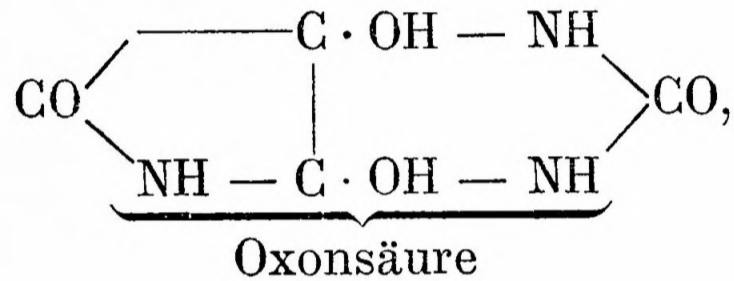
Die oben angegebene Formel der Uroxansäure ist, wie ich später gefunden habe, schon von Medicus im Jahre 1875¹⁾ unter anderen als möglich aufgestellt. Mir scheint dieselbe ganz einfach durch diese Reaktion sich von der Harnsäure ableiten zu lassen. Die von Strecker und Kolbe aufgestellten scheinen keiner Diskussion wert.

¹⁾ Ann. 175, S. 244. Hier findet man verschiedene Formeln nach Medicus.

Für diejenigen, welchen die Bildung von Allantoin auf diese Weise zu kompliziert erscheint, will ich zum Vergleich die Bildung von Glyoxalylharnstoff aus Uroxansäure anführen, da diese in ganz gleicher Weise sich vollziehen muß; nur spaltet sich Harnstoff ab neben Kohlensäure:



Die Bildung von Oxonsäure und aller übrigen Derivate kann sich in analoger Weise von dieser Formel leicht ableiten. Dieser Säure hat Medicus (l. cit.) die folgende Formel gegeben



welche einfach und als die einzig mögliche erscheint.

Die Uroxansäure ist eine ziemlich «starke» Säure. Das neutral reagierende Natriumsalz kann aus mit Essigsäure angesäuerter Lösung unverändert auskristallisiert werden, d. h., in den charakteristischen sechseitigen, in einer Richtung ausgezogenen Platten.¹⁾ Dies deutet auf eine Karboxylsäure hin. Durch Salzsäure scheidet sich die schwerlösliche Säure ab, die ebenfalls neutral reagiert. Es ist aber dies eine Eigenschaft, welche Amin- und einigen Amidosäuren zukommt.

Schließlich noch eine Bemerkung. Daß die Bildung von Allantoin eine fast quantitative, die Bildung von Uroxansäure dagegen unter beträchtlichem Verlust stattfindet, deutet darauf, daß diese unter teilweisem sekundären Zerfall des intermediären Körpers sich bildet. Es sind auch solche Produkte leicht nachzuweisen: Spuren von Ameisensäure und Oxalsäure, Glyoxalylharnstoff (Allantursäure) und Silber als Spiegel in ammoniakalischer Lösung reduzierende Stoffe (Glyoxylsäure wahrscheinlich) usw.

¹⁾ Nach längerer Einwirkung von Essigsäure tritt doch Zersetzung ein. Es bildet sich saures Salz.

Die Methode zur Darstellung von Uroxansäure kann ich also völlig empfehlen. Auch diejenige zur Darstellung von Allantoin: 100 g Harnsäure, in etwa 1,50 bis 2,00 l Wasser suspendiert, werden nach der Lösung durch kleinere Portionen Natronlauge mit 62 g Kaliumpermanganat in konzentrierter Lösung (oder in Pulver, doch dann in nur kleinen Portionen) unter Umschüttelung zugefügt. Ist die Lösung entfärbt, was man durch eine abfiltrierte kleine Probe erkennen kann, dann wird abfiltriert, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation eingeengt. Die ziemlich schwerlösliche Substanz scheidet sich in den gewöhnlichen monoklinischen Prismen ab.
