10484753

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1870. Band I.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1870.

In Commission bei G. Franz.

10484753

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 5. März 1870.

Herr Baron von Liebig bespricht eine von ihm vorgelegte Abhandlung des Herrn J. L. W. Thudichum in London:

„Ueber die Kryptophansäure, die normale freie Säure des Harns.

(Auszug aus einer längeren Abhandlung.)

1) Darstellung der Kryptophansäure. Harn wird eingedampft, mit Kalkmilch behandelt, mit Essigsäure wieder angesäuert und zur Krystallisation konzentrirt. Das Extract wird von den Krystallen getrennt und mit viel stärkerem Alkohol gemischt. Es fällt ein schmieriger Niederschlag von kryptophansaurem Kalk, welcher isolirt, mit Alkohol gewaschen und wie folgt gereinigt wird.

2) Reinigung vermittelst essigsauren Bleis. Das rohe Kalksalz wird in Wasser aufgelöst und mit einem grossen

Ueberschuss einer gesättigten Lösung von Bleizucker gemischt. Die Lösung wird von dem unlöslichen Theil (basisches kryptophansaures Blei) abfiltrirt und mit viel stärkerem Alkohol gemischt, wodurch weisses kryptophansaures Blei niederfällt.

3) Reinigung vermittelst essigsauren Kupfers. Die wässrige Lösung des rohen Kalksalzes wird mit einem Ueberschuss von konzentrirter essigsaurer Kupferlösung vermischt, wodurch sich ein unlösliches und ein lösliches neutrales Kupfersalz bildet, die Lösung des Letzteren mit viel absolutem Alkohol vermischt, gibt einen blaugrünen Niederschlag von kryptophansaurem Kupfer.

4) Darstellung der Kryptophansäure aus Harnextracten, aus welcher bereits alle Zersetzungsprodukte des Urocherins entfernt sind. In den Prozessen, welche unter 1, 2 und 3 beschrieben sind, bleibt das Urocherin unzersetzt in der alkoholischen Lösung. Die Kryptophansäure ist daher kein Product des Urocherins, was auch aus vielen anderen Thatsachen hervorgeht. In dem unter 4 beschriebenen Prozess werden das Urocherin und seine Zersetzungsprodukte durch den vom Verfasser beschriebenen chemolytischen Prozess zuerst aus dem Harnextract entfernt. Aus der Lösung werden alsdann Schwefelsäure und Ammoniak durch Kochen mit überschüssiger Kalkmilch entfernt; die Lösung wird ungesäumt zur Krystallisation verdampft und das abgegossene Extract mit Alkohol behandelt. Das rohe Kalksalz wird dann durch die unter 2 und 3 beschriebenen Prozesse gereinigt.

5) Darstellung der Kryptophansäure aus Harn ohne Anwendung von Wärme. Frischer Harn wird mit gesättigter Bleizuckerlösung (40 cc. auf jedes Liter Harn) gemischt, und der Niederschlag entfernt und weggeworfen. Es wird nunmehr Bleizucker und etwas Ammoniak zu dem

Filtrat gefügt, und der Niederschlag gesammelt und gewaschen. Derselbe wird nun mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt, wodurch eine dunkelgelbe Lösung erhalten wird. Diese enthält Urocherin (kenntlich an seinem Absorptionsband im Blau des Spectrums und an seinen Zersetzungsprodukten) und Kryptophansäure. Die Lösung wird mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser behandelt, filtrirt und mit Alkohol gemischt. Das Urocherin bleibt in Lösung und das kryptophansaure Baryum fällt in weissen Flocken nieder.

6) Chemische Eigenschaften der Kryptophansäure. Sie wird aus dem Bleisalz durch Schwefelsäure, aus dem Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Sie ist amorph, gummiartig, durchscheinend, löslich in Wasser, weniger in Alkohol, am wenigsten in Aether. Sie gibt Niederschläge mit vielen Salzen, ihre Salze werden indessen vollständiger von Metallsalzen gefällt. Am merkwürdigsten unter diesen sind: der Niederschlag mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, weiss, voluminös. Derselbe wird stets als eine Beimischung der Verbindung von Quecksilberoxyd mit salpetersaurem Harnstoff in der volumetrischen Analyse von Liebig gebildet, und diese Analyse bedarf desshalb einer Correction für Kryptophansäure. —: Die Niederschläge mit Uran- und Eisenoxydsalzen, welche stets in den gewöhnlichen volumetrischen Analysen für Phosphorsäure im Harn gebildet werden, und diese Prozesse von sehr fraglichem Werth machen. In alkalischen Kupferlösungen bildet die Kryptophansäure beim Kochen Oxydul; diese Reaction erklärt wahrscheinlich viele Angaben über sogenannten Zucker im Harn, einschliesslich dessen, welche von angeblichem Indikan, oder Urian oder Urianin (Schunk) hergeleitet sein sollte, und die Reactionen des Alkaptons (Böcker). Auch ist es die Kryptophansäure, an welcher sich jene sonderbare Reaction ausführt, welche menschlicher Harn mit Jodtinctur gibt, und die vor einigen Jahren Gegen-

stand einer lebhaften Debatte in Frankreich war. Sie bildet die Hauptmasse der sogenannten Extractivstoffe und ist ein Körper von grossem chemischen Interesse, physiologischer Bedeutung und pathologischer Wichtigkeit.

7) Absorption von Sauerstoff durch rohe Kryptophansäure. Unreine stark alkalische Lösungen von Kryptophansäure absorbiren Sauerstoff auch aus Luft, über Quecksilber, die sehr reinen Salze nehmen keinen Sauerstoff auf.

8) Kryptophansaure Alkalien. Dieselben sind im Wasser löslich; das Natronsalz wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt.

9) Kryptophansaures Blei. $C_5\ H_7\ Pb\ NO_5$. Erhalten wie oben beschrieben. Es gibt ein wasserfreies Salz mit einem Molekül Hydratwasser.

10) Basisches Bleisalz. Das Salz unter 9 darf nur mit Alkohol gewaschen werden, um neutral zu bleiben. Wenn es längere Zeit mit Wasser gewaschen wird, so verliert es ein Drittel seiner Säure und wird basisches Salz: $2\ (C_{10}\ H_1\ Pb_2\ N_2\ O_{10})\ PbO$.

11) Kryptophansaures Kupfer, (mit Alkohol). Viele kryptophansaure Salze verbinden sich mit Alkohol und bilden Alkoholate nach Art der Hydrate, das Kalk- und Bleisalz verlieren ihren Alkohol in mässiger Wärme, etwa bei 70° C., besonders wenn Wasser zugegen ist. Aber das Kupfersalz hält ihn bei 110° zurück und hat alsdann die Formel $2\ (C_5\ H_7\ Cu\ NO_5) + C_2\ H_6\ O$.

12) Kryptophansaures Kupfer (ohne Alkohol) $C_5\ H_7\ Cu.\ NO_5$ hellgrüner sehr beständiger Körper.

13) Kryptophansaures Magnesium. Dargestellt durch Sättigen der freien Säure mit gebrannter Magnesia. Zwei Hydrate wurden erhalten, eines $C_{10}\ H_{14}\ Mg._2\ N_2\ O_{10} + 2$ Aq. bei 125° C. und ein anderes $C_{10}\ H_{14}\ Mg_2\ N_2\ O_{10} +$ Aq. bei 140—160° C. Sehr beständiges Salz.

14) Kryptophansaure Calciumsalze. Wenn die Säure mit überschüssiger Kalkmilch gekocht wird, so bildet sich das dreiviertel basische (drei aequivalente Calcium, ca.[1] von 20 Aequ. Gew. jedes) enthaltend. — C_{10} H_{13} Ca_3 N_2 O_{10}. Wenn dieses Salz an der Luft zur Trockne verdampft wird, so verliert es ein Drittel seines Kalks als kohlensaures und hinterlässt das zweibasische Salz C_{10} H_{14} Ca. N_2 O_9. (Ca 40) durch Alkohol zu fällen.

15) Kryptophansaure Baryumsalze. Das vierbasische Salz wird durch Fällen der Lösung des Magnesiumsalzes mit Barytwasser dargestellt; es enthält ein Atom Hydratwasser und hat die Formel C_{10} H_{14} Ba_2 N_2 O_{10} + Aq. Durch Abdampfen an der Luft wird dieses Salz C_{10} H_{13} Ba_3 N_2 O_{10} (Ba = 67.5).

16) Verwandlung des dreibasischen Baryumsalzes und ein saures Salz durch Kochen mit Wasser. Das Salz wurde sehr lange in Wasser gekocht und verwandelte sich dadurch in C_{10} H_{14} Ba N_2 O_9.

17) Kryptophansaure Kobaltsalze. Dargestellt durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kobalt. Rothe Lösung durch Alkohol gefällt.

a) Fällung, rosenrother Niederschlag = C_{10} H_{14} Co N_2 O_9.

b) Lösung, wurde blau während des Trocknens und hatte Zusammensetzung C_{10} H_{12} Co_2 N_2 O_9.

18) Silbersalz. Das zweibasische Baryumsalz liefert mit Silbernitrat das dreibasische Silbersalz, C_{10} H_{13} Ag_3 N_2 O_9. Vierbasische Salze liefern dieses dreibasische Silbersalz gemischt mit freiem Oxyd.

19) Theoretische Betrachtungen über die Kryptophansäure. Die Säure ist in Obigen häufig als eine zweibasische Säure von der Formel C_5 H_9 NO_5 aufgefasst worden. Sie kann jedoch ebensowohl als vierbasisch gedacht,

und ihr die Formel $C_{10}\ H_{18}\ N_2\ O_{10}$ beigelegt werden. In diesem Falle erhalten die Metallsalze die

allgemeine Formel . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ M^{I}_{4}\ N_2\ O_{10}$.
Bleisalze trocken . . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Pb_2\ N_2\ O_{10}$.
„ Hydrat . . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Pb_2\ N_2\ O_{10} + Aq$.
„ basisch . . .	—	$2\ (C_{10}\ H_{14}\ Pb_2\ N_2\ O_{10}) + Pb$.
Kupfersalz, trocken .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Cu_2\ N_2\ O_{10}$.
„ mit Alkohol	—	$C_{10}\ H_{14}\ Cu_2\ N_2\ O_{10} + C_2\ H_6\ O$.
Magnesiumsalz Hydrat	—	$C_{10}\ H_{14}\ Mg_2\ N_2\ O_{10} + Aq$.
„ dihydrat	—	$C_{10}\ H_{14}\ Mg_2\ N_2\ O_{10} + 2\ Aq$.
Baryumsalz vierb. Hyd.	—	$C_{10}\ H_{14}\ Ba_2\ N_2\ O_{10} + Aq$.
„ dreibasisch	—	$C_{10}\ H_{13}\ ba^{I}_{3}\ N_2\ O_{10}$.
„ sauer . . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Ba\ N_2\ O_9$.
Calciumsalz dreibasisch	—	$C_{10}\ H_{13}\ ca^{I}_{3}\ N_2\ O_{10}$.
„ sauer . . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Ca\ N_2\ O_9$.
Kobaltsalz, sauer . . .	—	$C_{10}\ H_{14}\ Co\ N_2\ O_9$.
„ vierbasisch	—	$C_{10}\ H_{12}\ Co_2\ N_2\ O_9$.
Silbersalz, dreibasisch	—	$C_{10}\ H_{13}\ Ag_3\ N_2\ O_9$.

Ein Theil des Wasserstoffs in dieser Säure kann durch Jod oder Brom substituirt werden, es gibt vielleicht drei gebrannte Säuren, deren Barytsalze durch verschiedene Löslichkeit trennbar sind.

Das Fleisch, das Blut und viele Organe des menschlichen Körpers enthalten Säuren, welche viele Eigenschaften mit der Kryptophansäure gemein haben, allein damit nicht identisch sind. Dieselben sind wahrscheinlich physiologische Vorläufer dieser lange verborgenen und scheinbar so schwierig zu behandelnden Substanz.

Vorstehende Untersuchung habe ich für das Medical Departement of the Priry Council im pathologischen Laboratorium des St. Thomas Hospital ausgeführt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1870

Band/Volume: 1870-1

Autor(en)/Author(s): Thudichum John L.

Artikel/Article: Ueber die Kryptophansäure, die normale freie Säure des Harns 285-290