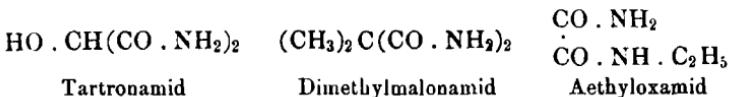


241. Hugo Schiff: Ueber Desamidoalbumin.

(Eingegangen am 5. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Schotten.)

In diesen Berichten 29, 298 habe ich die Verbindungsformen besprochen, welche in Diamiden die sog. Biuretreaction bedingen. Auch bei anderen Diamiden, welche diesen Verbindungsformen entsprechen, wie z. B.:



und einigen anderen, habe ich inzwischen die Biuretreaction constatiren und damit die dort aufgestellte Ansicht weiter bestätigen können.

Die Biuretreaction des Albumins wurde in jener Mittheilung ebenfalls auf eine ähnliche Diamidgruppe zurückgeführt. Daraufhin habe ich gesucht aus dem Albumin, durch Desamidirung, die jene Reaction bewirkende Gruppe zu eliminiren. Die Versuche haben auch den gewünschten Erfolg gehabt, sind aber noch nicht zum Abschluss gelangt. Wenn ich heute über dieselben vorläufig berichte, so bin ich hierzu durch eine Mittheilung von C. Paal (diese Berichte 29, 1084) veranlasst, welcher, von ganz verschiedenem Gesichtspunkte ausgehend, bei Peptonen ähnliche Reactionen mit Erfolg durchgeführt hat.

Lösungen von Eieralbumin mit 2 bis 3 pCt. Trockensubstanz wurden mit wenigen Grammen Natriumnitrit versetzt, auf 35—40° erwärmt und allmäthlich wurde verdünnte Essigsäure (25 pCt.) in kleinen Anteilen zugefügt. Nur in solcher Weise ist der massenhaft auftretende Schaum einigermaassen zu bewältigen. Es entwickelt sich Stickstoff, dem etwas Kohlensäure beigemengt ist. Man erhält schliesslich eine strohgelbe unlösliche Verbindung, welche mit Wasser und lauwarmer verdünnter Salzsäure (10 pCt.) ausgewaschen und nach dem Trocknen noch mit Alkohol und Aether extrahirt wird.

Die so erhaltene Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Säuren und in Alkalicarbonaten nicht löslich. Die Lösung in erwärmer concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser verdünnt und in Jodkaliumkleister gegossen, giebt keine Reaction auf Oxyde des Stickstoffs. Aetzende Alkalien färben die Substanz nicht wesentlich dunkler und lösen sie nur langsam. Sie verhält sich vollkommen verschieden von Xanthoproteinsäure oder den von O. Loew (Journ. prakt. Chem. (II), 3, 180 und 5, 434) beschriebenen Nitroalbuminen, welche unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht entstehen können. Die tiefviolette Biuretreaction des Ausgangsproducts ist nicht mehr vorhanden. Höchstens tritt noch ein blasses Roth auf. Auch die Millon'sche Reaction ist, wo vorhanden, bedeutend abgeschwächt. — Der Stickstoffgehalt zeigt sich um mehr als 1 pCt.

vermindert. Das bis jetzt gefundene Minimum beträgt 14.7 pCt.; ich glaube aber, dass der Stickstoff bei gut gelungenen Präparaten noch weiter herabgedrückt werden kann.

Das Desamidoalbumin ist aber noch verdaulich. Nach Versuchen, welche Dr. F. Bottazzi im hiesigen physiologischen Laboratorium vergleichsweise ausgeführt hat, ist Desamidoalbumin, bei Anwendung von Hundemagensaft, etwas langsamer verdaulich als das ursprüngliche Albumin; aber die Verdauung ist eine vollständige. Beim Erwärmen des Digestats auf etwa 70—75° schieden sich wenige Flecken ab. Das Filtrat gab bei Neutralisation oder auf Zusatz von Ammoniumsulfat nur eine höchst geringe Fällung. Das gewonnene Desamidopepton ist leicht und ohne Rückstand in starkem Alkohol (95 pCt.) löslich. Mit wenig Kupfersulfat und Kalilauge geben verdünnte Lösungen eine gelbe, concentrirte eine orangefarbene Flüssigkeit. Die rosenrothe sog. Biuretreaction ist nicht mehr vorhanden.

In letzterer Beziehung ist das erhaltene Desamidopepton verschieden von dem von C. Paal beschriebenen, womit er noch die Biuretreaction erhielt. Die Verschiedenheit der beiderseits erhaltenen Desamidopeptone kann etwa in folgender Weise aufgefasst werden. Die Amidgruppen ($\text{CO} \cdot \text{NH}_2$), ($\text{CS} \cdot \text{NH}_2$) etc., welche ich als Ursache der Biuretreaction betrachte, sind nicht basischer Natur. Mit solchen Amidgruppen, soweit sie im Pepton erhalten bleiben, wird sich also Salzsäure nicht verbinden. In Paal's Peptonchlorhydrat ist also die Salzsäure mit, vielleicht Aminosäureresten angehörenden, Amingruppen verbunden anzunehmen. Bei der doppelten Umsetzung mit Silbernitrit wird demnach die salpetrige Säure an diese Amingruppen treten und sie desamidiren, während die die Biuretreaction bewirkenden Amidgruppen erhalten bleiben. Es wäre möglich, dass Paal's und meine Versuche, wenn auch von ganz verschiedenem Gesichtspunkte aus und zu ganz anderem Zwecke unternommen, sich doch in erfreulicher Weise ergänzten.

Wird Eieralbumin, in 5 bis 6 proc. Kalilauge gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt bis gegen 2 pCt. des Albumins an Ammoniak entwichen sind, dann zeigt sich ebenfalls die Biuretreaction sehr abgeschwächt. Auch in diesem Falle werden also zunächst die Diamidgruppen angegriffen, während Rückstände von Aminosäuren unter diesen Bedingungen nur sehr schwierig desamidirt werden.

Durch einen Hinweis Paal's habe ich eine mir entgangene Abhandlung über Eiweisskörper von O. Loew (Journ. f. prakt. Chem. (II), 31, 134) verglichen und fand auf derselben Seite die Angabe, dass Oxamid mit kalter Kalilauge übergossen auf Zusatz einer Spur von Kupfersulfat eine schwach zwiebelrothe Färbung entstehen lässt. In Rücksicht auf eine früher von mir gemachte Bemerkung: es sei auffallend, dass die Biuretreaction früher nicht beobachtet worden sei, ersieht man, dass O. Loew sie bereits 1885 gekannt hat. Die An-

gabe ist aber damals, als nicht mit anderen ähnlichen Thatsachen systematisch zusammenhängend, nicht gehörig beachtet worden. In derselben Abhandlung (S. 142) spricht Löew von Oxydationsversuchen mittels salpетriger Säure, bei welchen er, falls die Einwirkung nicht zu intensiv war, das Desamidoalbumin vielleicht schon in Händen gehabt hat.

Florenz, Universitätslaboratorium.

242. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Oxydationsvorgänge in der Chinazolinreihe.

[Vorgelegt d. Akad. d. Wissensch. in Krakau am 4. Mai 1896.]

(Eingeg. am 5. Mai; mitg. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald).

In der chemischen Literatur sind an verschiedenen Stellen zahlreiche Angaben zerstreut über das Verhalten der Chinazolinverbindungen bei der Oxydation. Dieselben beziehen sich meistens auf di- und tetra-hydrierte, am Stickstoffringe durch Alkyle substituierte Chinazoline, zum Theil auf gewisse, den Ketotetrahydrochinazolinen entsprechende Thiotetrahydroderivate¹⁾.

Meine Oxydationsversuche reichen in das Jahr 1892 zurück, als ich auf diesem Wege die Lösung der Frage nach der Constitution beider, von mir aufgefunder²⁾ Nitroderivate des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls in Angriff genommen habe. Ich hoffte, dass die Verbrennung des Stickstoffringes gelingen und zu bekannten Benzolabkömmlingen führen werde; statt dessen zeigte sich aber, dass nur die Methylgruppe des *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyls unter Bildung des Carboxyls der oxydirenden Wirkung anheimfällt.

Später habe ich die Oxydationsversuche auf einige δ -Oxychinazolinverbindungen ausgedehnt, die durch meine Synthese³⁾ zu leicht zugänglichen Körpern geworden sind. Aber auch hier, ähnlich wie bei dem *m*-Methyl-*o*-Uramidobenzoyl, verlief die Reaction äusserst

¹⁾ C. Paal und M. Busch, Diese Berichte **22**, 2690, 2697. H. G. Söderbaum und O. Widman, ibid. **22**, 2939. C. Paal u. Fr. Krecke, ibid. **24**, 3055. Aug. Bischler und D. Barad, ibid. **25**, 3092. Aug. Bischler u. F. J. Howell, ibid. **26**, 1395. C. Paal, Journ. prakt. Chem. **48**, 547, 553, 560, 574. M. Busch, ibid. **51**, 127, 265, 135, 275, 129; **52**, 377, 393, 399.

²⁾ St. v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. **51**, 510.

³⁾ Journ. prakt. Chem. **51**, 564.