

Das *p*-Toluidinsalz der 1.3.5-Naphtalinsulfosäure ist sehr leicht löslich; es krystallisirt langsamer und weniger schön, als das Anilinsalz.

Das Benzidinsalz,



ist bereits von Fischesser<sup>1)</sup> analysirt worden.

Das Dianisidinsalz krystallisirt aus einer stark essigsauren Lösung von Dianisidin auf Zusatz der freien Trisulfosäure langsam, aber sehr reichlich, in kurzen, ziemlich derben Nadeln.

#### 476. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber die Constitution des Arginins.

(Eingegangen am 13. November.)

Wie von uns nachgewiesen wurde<sup>2)</sup>, liefert das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). Auf Grund dieser Wahrnehmung erklärten wir es für wahrscheinlich, dass dem Arginin die Constitutionsformel  $\text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$  zukomme; auch wiesen wir darauf hin, dass man vielleicht durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin das Arginin synthetisch werde darstellen können. Die Richtigkeit dieser Vermuthung haben wir jetzt durch das Experiment beweisen können.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche das Chlorhydrat des Ornithins, dargestellt durch Kochen von reiner Ornithursäure mit concentrirter Salzsäure. Dieses Chlorhydrat wurde durch Hinzubringen der berechneten Menge reinen Silbersulfats in das Sulfat, letzteres mit Hülfe der zur Ausfällung der Schwefelsäure erforderlichen Barythydrat-Quantität in die freie Base umgewandelt. Der unter Abhaltung der Luft filtrirten Ornithin-Lösung setzten wir nun die berechnete Cyanamid-Menge (1 Mol.-Gew.), sowie einige Tropfen Barytwasser<sup>3)</sup> zu und liessen sie dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zum Syrup eindunsten. Als in der Flüssigkeit kein Cyanamid mehr nachzuweisen war<sup>4)</sup>, wurde sie mit Salpetersäure neutralisirt; dann fügten wir Silbernitrat zu. Ein dadurch hervor-

<sup>1)</sup> Alfred Fischesser & Co., P. A. F. 7059 vom 11. September 1893.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2879; Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.

<sup>3)</sup> Das Barytwasser sollte dazu dienen, etwa vorhandene Kohlensäure zu binden.

<sup>4)</sup> Zum Nachweis des Cyanamids diente die Reaction, welche Letzteres mit ammoniakalischer Silberlösung giebt.

gebrachter Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit mehr Silbernitrat und Barytwasser versetzt, um Arginin nach Kossel's Verfahren zu fällen. Der bräunliche Niederschlag wurde, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die vom Schwefelsilber abfiltrirte alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und hierauf zum Syrup eingedunstet. Da dieser Syrup keine Krystalle lieferte, so sättigten wir ihn, nach Zusatz von Wasser, in der Wärme mit Kupferhydroxyd. Die dabei entstandene, tiefblaue Flüssigkeit lieferte beim Verdunsten dunkelblaue Krystalle, welche von der ziemlich dickflüssigen Mutterlange getrennt und aus Wasser unkrystallisirt wurden. Das in dieser Weise erhaltene Product stimmte in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit Kupferargininnitrat,  $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$ , überein. Es krystallisirte, ebenso wie Letzteres, in der Regel in kugeligen, aus sehr dünnen Prismen bestehenden Aggregaten von charakteristischem Aussehen und besass den gleichen Schmp.  $(112-114^\circ)^1$ . Die Analyse lieferte Zahlen, die der obigen Formel entsprechen:

Bor. N 23.78, Cu 10.77,  $H_2O$  9.15.

Gef. » 23.91, » 10.64, » 9.41.

Das bei Zerlegung dieser Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Nitrat bildete, wie das Arginnitrat, kleine, weisse, nadel-förmige Krystalle, welche gleichzeitig mit einer Probe jenes Nitrats schmolzen<sup>2</sup>). Die wässrige Lösung des Nitrats gab folgende Reactionen:

Mit Phosphorwolframsäure: starke weisse Fällung.

Mit Phosphormolybdänsäure: gelbliche Fällung, löslich im Ueberschuss des Reagens

Mit Kaliumwismuthjodid: rothe Fällung.

Mit Kaliumquecksilberjodid: keine Fällung; auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge entsteht aber ein starker weisser Niederschlag.

Die gleichen Reactionen giebt das Arginnitrat.

Schliesslich haben wir noch ein Pikrat dargestellt, indem wir eine wässrige Lösung des Carbonats der Base<sup>3</sup>) mit weingeistiger Pikrinsäure-Lösung neutralisirten. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser stimmte dieses Pikrat im Aussehen vollständig mit Argininpikrat überein und schmolz gleichzeitig mit letzterem unter Zersetzung bei  $205^\circ$ .

<sup>1</sup>) Bei Ausführung aller oben mitgetheilten Schmelzpunktbestimmungen wurden je 2 Capillarröhrchen, von denen das eine die entsprechende Argininverbindung, das andere die auf ihre Identität mit letzterer zu prüfende Substanz enthielt, gleichzeitig im gleichen Bade erhitzt.

<sup>2</sup>) Das Arginnitrat besitzt aber keinen constanten Schmelzpunkt.

<sup>3</sup>) Die Base wurde durch Fällung mit Phosphorwolframsäure aus der Lösung des Nitrats abgeschieden, der Niederschlag mit Barytwasser zersetzt.

Die im Voranstehenden mitgetheilten Versuchsergebnisse beweisen, dass in der mit Cyanamid versetzten Ornithin-Lösung Arginin sich gebildet hatte. Die Ausbeute an dieser Base war nicht gross; sie betrug nur 15 pCt. vom Gewicht des Ornithins. Wir erinnern daran, dass auch bei der synthetischen Darstellung des Kreatins aus Cyanamid und Sarkosin durch Volhard <sup>1)</sup> eine relativ niedrige Ausbeute (20 pCt. vom Gewicht des Sarkosins) erhalten wurde.

Auch beim Erhitzen von Ornithin mit Cyanamid in wässriger Lösung auf ca. 80° bildete sich Arginin; doch war die Ausbeute an dieser Base auch in diesem Falle nur eine geringe.

Da das von uns als Ausgangsmaterial verwendete salzsaure Ornithin aus Ornithuraäure, letztere aber aus dem bei der Spaltung von Arginin durch Barytwasser erhaltenen Ornithin dargestellt worden war, so ist es nicht überflüssig, den Beweis dafür beizubringen, dass dieses Ausgangsmaterial völlig frei von Arginin war. Dieser Beweis liegt in folgenden Thatsachen: 1. Das salzsaure Ornithin gab nicht die sehr empfindliche Arginin-Reaction mit Kaliumquecksilberjodid und Natronlauge. 2. Als wir 0.5 g des salzsauren Ornithins mit Hülfe von Silbernitrat in Ornithinnitrat verwandelten und die wässrige Lösung des letzteren mit Silbernitrat versetzten, wurde kein Arginin gefällt (die bei Behandlung des braunen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung gab keine Fällung mit Phosphorwolframsäure).

Der von uns erbrachte Nachweis, dass bei Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin Arginin sich bildet, spricht für die Zulässigkeit unserer Arginin-Formel. Doch geben unsere Versuche selbstverständlich keine Entscheidung über die Stellung der beiden Amidogruppen im Ornithin. Ist aber die Stellung dieser Gruppen so, wie wir es angenommen haben, so ist zu erwarten, dass bei der Zersetzung des Ornithins Pyrrolidin durch Ringschliessung sich bilden kann. Bei der trocknen Destillation von salzsaurem Ornithin erhielten wir in der That, jedoch nur in sehr geringer Quantität, ein Product, welches im Geruch dem Pyrrolidin ähnlich ist und auch die Reactionen dieser Base mit Kaliumquecksilberjodid, Kaliumcadmiumjodid und Goldchlorid giebt; das daraus dargestellte Golddoppelsalz schmolz jedoch, und zwar nicht ganz scharf, bei 200°, während das Chloraurat des Pyrrolidins bei 206° schmilzt. Der Unterschied in den Schmelzpunkten rührt aber vielleicht nur davon her, dass unser Product noch unrein war.

Uebrigens haben schon Ellinger's <sup>2)</sup> interessante Versuche über die Bildung von Putrescin aus Ornithin zu der Schlussfolgerung ge-

<sup>1)</sup> Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in München, 1868, 2, 472.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 3183.

führt, dass die Amidogruppen im Ornithin sich in der  $\alpha, \delta$ -Stellung befinden.

Es wird von Interesse sein, zu prüfen, ob Diamidopropionsäure mit Cyanamid eine dem Arginin verwandte Base liefert, und ob man entsprechende Synthesen auch mit aromatischen Diamidosäuren ausführen kann. Versuche darüber sind von uns in Angriff genommen.

Eine ausführlichere Mittheilung über die Resultate unserer, im Voranstehenden kurz beschriebenen Versuche soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie veröffentlicht werden.

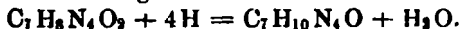
Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

#### 477. Julius Tafel: Ueber Desoxytheobromin.

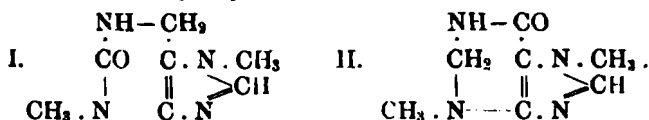
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. November.)

Gleich dem Caffeïn<sup>1)</sup> lässt sich auch das Theobromin in schwefelsaurer Lösung ziemlich glatt elektrolytisch reduciren und zwar entsteht wie bei jenem als einzig fassbares Product ein sauerstoffärmerer Körper nach der Gleichung:

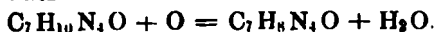


Ich nenne das Product Desoxytheobromin. Je nachdem die Sauerstoffentziehung in Stellung 2 oder 6 des Theobromins erfolgt, wird man dem Desoxykörper eine der Formeln:



zuerkennen.

Das Desoxytheobromin zeigt gleich dem entsprechenden Caffeinderivat ein grosses Krystallisationsvermögen und stimmt mit jenem auch in einer Reihe von chemischen Eigenschaften, so z. B. in der grossen Oxydirbarkeit, überein. Unter leicht zu erreichenden Bedingungen lässt sich die Oxydation so leiten, dass nur ein 1 Sauerstoffatom pro Molekül in Reaction tritt, indem 2 Wasserstoffatome abgespalten werden nach der Formel:



Das Product ist eine gut krystallisirende, gegen Oxydationsmittel sehr beständige Base. Es war von vornherein die wahrscheinlichste Auffassung dieser Reaction, dass sie eine Rückkehr von der Hydropurin- in die Purin-Reihe bedente. Je nachdem die Formel I oder II

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 68.