

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

Das Benzidinsalz,

$2C_{10}H_8(SO_3H)_3 + 3H_2N.C_6H_4.C_6H_4.NH_2 + 4aq$
ist bereits von Fischesser¹⁾ analysirt worden.

Das Dianisidinsalz krystallisiert 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 Arginin.

(Eingegangen am 13. November.)

Wie von uns nachgewiesen wurde²⁾, liefert das Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff und Ornithin (Diamidovaleriansäure). Auf Grund dieser Wahrnehmung erklären wir es für wahrscheinlich, dass dem Arginin die Constitutionsformel $NH : C(NH_2) - NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ 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 Baryhydrat-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 Barytwasser³⁾ zu und liessen sie dann unter einer Glasglocke über concentrirter Schwefelsäure zum Syrup eindunsten. Als in der Flüssigkeit kein Cyanamid mehr nachzuweisen war⁴⁾, wurde sie mit Salpetersäure neutralisiert; dann fügten wir Silbernitrat zu. Ein dadurch hervor-

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

²⁾ Diese Berichte 30, 2879; Zeitschr. für physiolog. Chem. 26, 1.

³⁾ Das Barytwasser sollte dazu dienen, etwa vorhandene Kohlensäure zu binden.

⁴⁾ 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 neutralisiert und hiernach 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 Mutterlauge getrennt und aus Wasser umkristallisiert wurden. Das in dieser Weise erhaltene Product stimmte in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung mit Kupferarginininitrat, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, überein. Es krystallisierte, ebenso wie Letzteres, in der Regel in kugeligen, aus sehr dünnen Prismen bestehenden Aggregaten von charakteristischem Aussehen und besass den gleichen Schmp. (112—114°)¹⁾. Die Analyse lieferte Zahlen, die der obigen Formel entsprechen:

Bor. N 23.78, Cu 10.77, H₂O 9.15.

Gef. » 23.91, » 10.64, » 9.41.

Das bei Zerlegung dieser Kupferverbindung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Nitrat bildete, wie das Arginininitrat, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle, welche gleichzeitig mit einer Probe jenes Nitrats schmolzen²⁾. 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 Arginininitrat.

Schliesslich haben wir noch ein Pikrat dargestellt, indem wir eine wässrige Lösung des Carbonats der Base³⁾ mit weingeistiger Pikrinsäure-Lösung neutralisirten. Nach dem Umkristallisiren aus Wasser stimmte dieses Pikrat im Aussehen vollständig mit Arginin-pikrat überein und schmolz gleichzeitig mit letzterem unter Zersetzung bei 205°.

¹⁾ Bei Ausführung aller oben mitgetheilten Schmelzpunktsbestimmungen 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.

²⁾ Das Arginininitrat besitzt aber keinen constanten Schmelzpunkt.

³⁾ 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 Volhard¹⁾ 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 salzaure Ornithin aus Ornithursäure, 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 salzaure Ornithin gab nicht die sehr empfindliche Arginin-Reaktion mit Kaliumquecksilberjodid und Natronlauge. 2. Als wir 0.5 g des salzauren 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 Phosphorwolfram-säure).

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 Amido-gruppen 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 salzaurem 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, Kaliumcadmium-jodid 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 röhrt aber vielleicht nur davon her, dass unser Product noch unrein war.

Uebrigens haben schon Ellinger's²⁾ interessante Versuche über die Bildung von Putrescin aus Ornithin zu der Schlussfolgerung ge-

¹⁾ Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in München, 1868, 2, 472.

²⁾ Diese Berichte 31, 3183.

führt, dass die Amidogruppen im Ornithin sich in der α , δ -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.

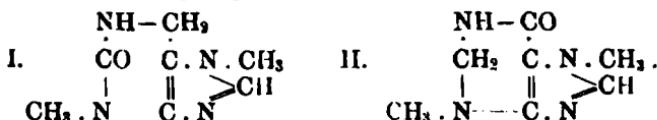
477. Julius Tafel: Ueber Desoxytheobromin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Eingegangen am 15. November.)

Gleich dem Caffein¹⁾ 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:

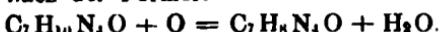


Ich nenne das Product Desoxytheobromin. Je nachdem die Sauerstoffentziehung in Stellung 2 oder 6 des Theobromins erfolgt, wird man dem Desoxykörper eine der Formeln:



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 Hydroxypurin- in die Purin-Reihe bedeute. Je nachdem die Formel I oder II

¹⁾ Diese Berichte 32, 68.