

Der Methylester geht sehr leicht Condensationen ein, und ist das Studium derselben, namentlich mit Acetophenonderivaten, bereits im Gange.

Wir sind übrigens auch mit der Darstellung der Alkylderivate dieses Esters beschäftigt und hoffen, auch hier beim weiteren Studium interessante Condensationsproducte zu erhalten.

Der Aethylester der Phloroglucincarbonsäure lässt sich auf gleiche Weise darstellen, zeichnet sich aber vorläufig durch geringe Krystallisationsfähigkeit aus.

Dass sich nun auch aus den homologen Phloroglucinen, insoweit sie überhaupt Carbonsäuren liefern können, Carbonsäureester werden darstellen lassen, ist wohl sehr wahrscheinlich.

Wien, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

522. A. Ellinger: Zur Constitution des Lysins.

(Eingegangen am 13. December.)

Die Constitution des Lysins, jenes von Drechsel¹⁾ unter den Spaltungsproducten des Caseins aufgefundenen Körpers, welcher seit Drechsel's Untersuchung von anderen Forschern aus allen daraufhin untersuchten Eiweisskörpern durch Spaltung mit Säuren erhalten wurde, ist im Einzelnen noch nicht bekannt. Drechsel ermittelte für das Lysin die empirische Formel $C_6H_{14}N_2O_2$ und sprach es als eine Diamidocaprinsäure an. Die wesentlichste Stütze für diese Annahme bot die Aehnlichkeit des Lysins mit dem Ornithin, das Jaffe²⁾ entdeckt und als Diamidovaleriansäure erkannt hatte. Die Versuche, welche Drechsel im Verein mit Th. R. Krüger³⁾ anstellte, um durch die Darstellung von Spaltungsproducten die Berechtigung der von ihm aufgestellten Formel zu erweisen, ergaben kein befriedigendes Resultat.

Die Constitution des Ornithins konnte ich im vorigen Jahre dadurch weiter aufklären, dass ich durch Einwirkung von Fäulnisbakterien daraus Tetramethylendiamin, Brieger's Putrescin, gewann⁴⁾. Ich erwähnte in meiner damaligen Publication bereits, dass ich Versuche, auf dem gleichen Wege aus Lysin Pentamethylendiamin (Cadaverin) zu gewinnen, angestellt hatte — aber bis dahin ohne Erfolg. Inzwischen bin ich zu dem gewünschten Resultat gelangt.

¹⁾ Ber. d. math.-phys. Klasse der Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1892, p. 116.

²⁾ Diese Berichte 10, 1925.

³⁾ Diese Berichte 25, 2454.

⁴⁾ Diese Berichte 31, 3183.

Da ich Anfangs, als ich mehrere aus Casein gewonnene Lysinpräparate faulen liess, kein Pentamethylendiamin gewinnen konnte, benutzte ich für weitere Versuche ein Lysin, welches ich nach dem Vorgange von Kutscher¹⁾ aus dem sogenannten Drüsenpepton, d. h. dem durch Selbstverdauung der Pankreasdrüse entstehenden Anti-pepton, isolirte. Die Thatsache, dass bei der Fäulniss von Pankreas stets reichliche Mengen von Pentamethylendiamin zu erhalten sind, veranlasste mich zu der Anwendung gerade dieses Ausgangsmaterials.

Bei dem ersten Versuche, welchen ich mit diesem Lysin aus Pepton anstellte, wurden denn auch ansehnliche Mengen des gewünschten Fäulnissproductes erhalten. Gleichzeitig angesetztes Lysin aus Casein ergab aber ebenfalls, wenn auch in geringerer Ausbeute, Pentamethylendiamin, und in dem folgenden Versuche erhielt ich aus dem Lysin, welches aus Casein stammte, beträchtliche Quantitäten Pentamethylendiamin, während das Lysin aus Pepton nur minimale Mengen von dem gesuchten Körper lieferte. Mein zuerst gehegter Verdacht, dass die beiden Lysine in ihrer Constitution oder Configuration verschieden seien, fand somit durch die Fäulnissversuche eben so wenig Bestätigung wie durch Vergleichung der Schmelzpunkte und des Drehungsvermögens der beiden salzsauren Lysine. Die Verschiedenheit der Resultate scheint vielmehr dadurch begründet zu sein, dass die Bedingungen für die Fäulniss nicht immer gleich gut getroffen waren, obwohl ich mich bemühte, in Bezug auf Menge der zugesetzten Faulflüssigkeit, Alkalescenzgrad und Temperatur möglichst gleichmässige Bedingungen einzuhalten, und nur solche Versuche als maassgebend betrachtete, bei welchen gleichzeitig zur Controlle unter denselben Bedingungen angesetztes Ornithin Tetramethylendiamin lieferte.

Da die Fortsetzung der Versuche über Fäulniss des Ornithins ergaben, dass die Ausbeute an Tetramethylendiamin wesentlich stieg, wenn die Fäulniss bei Luftabschluss in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich ging, so wurden die Versuche mit dem Lysin ebenfalls stets in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. Im Uebrigen war der Gang der Untersuchung folgender:

Das salzsaure Lysin wurde in etwa der hundertfachen Menge ausgekochten Leitungswassers gelöst, welchem geringe Mengen von Chlorkalium, Magnesiumsulfat und Natriumphosphat zugesetzt waren, und mit Sodälösung alkalisch gemacht. Die wässrige Lösung wurde mit einigen Flöckchen eines seit einem Tage in einer Sodaaufschwemmung faulenden Pankreas und etwa 10 Tropfen der Faulflüssigkeit versetzt und in ein mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenes Kölbchen gebracht. Durch die eine Oeffnung des Stopfens führte ein dünnes Gaszuleitungsrohr bis auf den Boden

¹⁾ Die Endproducte der Trypsin-Verdauung. Strassburg 1899.

des Kölbchens; dieses Rohr trug oben ein Stückchen Gummischlauch, welches durch einen Quetschhahn verschlossen werden konnte. Durch die andere Oeffnung ging ein Glasrohr, das dicht unter dem Stopfen endete und dessen aus dem Stopfen herausragender Theil, nach unten umgebogen, in Wasser tauchte. Durch den Kolben wurde vor dem Versuch eine halbe Stunde Wasserstoff geleitet. Dann wurde der Quetschhahn verschlossen und die von der Luft gänzlich abgeschlossene Flüssigkeit 3—4 Tage im Brutschrank bei ca. 30° gehalten. Nach Ablauf dieser Frist wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt, um die geringen Eiweissmengen zu entfernen, und filtrirt. Das Filtrat wurde nach der Baumann-Schotten'schen Methode benzoylirt. Dabei bildete sich entweder sogleich oder nach mehrstündigem Stehen ein krystallinischer Niederschlag, der meist noch durch etwas schmierige Masse verunreinigt war. Er wurde in wenig Alkohol gelöst; vom ungelöst gebliebenen Rückstand wurde abfiltrirt und das Filtrat in etwa die 20-fache Menge Wasser gegossen. Schon nach wenigen Stunden schieden sich aus der Anfangs milchig getrübten Flüssigkeit Blättchen und Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 126—128° zeigten. Die Krystalle konnten der geringen Menge wegen aus Alkohol nicht umkrystallisirt werden. Sie wurden vielmehr in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die trübe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen wieder klar und beim Erkalten schieden sich wohl ausgebildete Blättchen ab, deren Schmelzpunkt zwischen 129—131° lag. Baumann¹⁾ giebt für das Dibenzoylpentamethylendiamin den Schmp. 130° an.

0.0987 g Sbst. (nach Dumas): 7.9 ccm N (12°, 761 mm).

$C_{25}H_{16}(NH.COC_6H_5)_2$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.41.

Bei dem ersten Versuche lieferten 0.477 g salzsaures Lysin aus Pepton 0.24 g der krystallinischen, noch nicht umkrystallisirten Dibenzoyl-Verbindung; das entspricht ca. 0.08 g Cadaverin oder 36 pCt. der theoretischen Ausbeute.

In einem zweiten Versuche, in welchem Lysin aus Casein faulte, wurde die gefaulte Lösung nach Brieger²⁾ verarbeitet, nachdem aus einer Probe die richtig schmelzende Benzoylverbindung erhalten war. Die Lösung wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, aufgekocht und filtrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und dreimal mit absolutem Alkohol ausgekocht. Es hinterließ ein Rückstand, der im Wesentlichen aus unorganischen Salzen, worunter Salmiak, bestand. Die alkoholische Lösung wurde wiederum zur Trockne eingedampft und abermals dreimal mit absolutem Alkohol extrahirt. Auch diesmal blieb ein fast ganz anorganischer Rück-

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chemie 15, 81.

²⁾ s. Hoppe-Seyler, Handbuch der physiolog. chem. Analyse p. 100.

stand. Die alkoholische Lösung wurde mit gesättigter alkoholischer Sublimatlösung ausgefällt. Es fiel sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag des Quecksilber-Doppelsalzes, dem nach Brieger und Bocklisch¹⁾ die Formel $C_5H_{14}N_2 \cdot 2HCl, 4HgCl_2$ zukommt. Aus 1.57 g salzsaurem Lysin wurden ca. 2 g des Quecksilbersalzes erhalten. Das entspricht 0.182 g Cadaverin oder 25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Quecksilbersalz wurde in Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung wurde zur Trockne eingedampft; der farblose, krystallinische Rückstand löste sich vollständig in Alkohol bei dreimaligem Extrahiren. Auf Zusatz von 20-proc. Platinchlorid fiel sofort ein krystallinisches Platinsalz aus der alkoholischen Lösung, welches, aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, sich mit dem von Brieger erhaltenen Cadaverinplatinchlorid identisch erwies.

0.2043 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0772 g Pt.

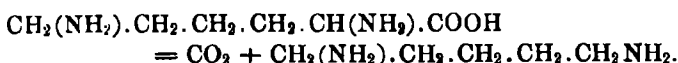
$C_5H_{10}(NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 38.02. Gef. Pt 38.28.

Mit alkoholischer oder wässriger Pikrinsäure giebt die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes ein in Alkohol und Wasser schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 221–223°. Brieger giebt 222° an.

Damit dürfte die erhaltene Substanz als salzsaures Pentamethylen-diamin ausreichend identificirt sein. Auch die übrigen für diesen Körper angegebenen Reactionen gegenüber Alkaloidreagentien wurden erhalten.

Davon, dass das angewandte Lysin nicht durch Pentamethylen-diamin verunreinigt war, überzeugte ich mich, indem ich es nach Schotten-Baumann benzoylirte und in alkalischer Lösung keine Spur einer Abscheidung erhielt.

Durch die beschriebenen Versuche ist erwiesen, dass das Pentamethylen-diamin zum Lysin in demselben Verhältniss steht, wie das Tetramethylen-diamin zum Ornithin, dass das Lysin in der That eine Diamidocaprinsäure ist und dass den beiden Amidogruppen die α, ϵ -Stellung zukommt. Der bei der Fäulniss eingetretene Spaltungsvorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Dass die Carboxyl- und Amido-Gruppe sich an dem gleichen Kohlenstoffatom befinden, ist allerdings nicht strict bewiesen, aber nach dem Verhalten anderer, im Organismus vorkommender α -Amidosäuren sehr wahrscheinlich.

¹⁾ Vgl. Brieger, Ptomaine III, p. 100.

Auch für die Entstehung des Cadaverins aus Eiweisskörpern dürfte nunmehr die von Baumann und Udransky¹⁾ aufgestellte Hypothese der Entstehung aus Monaminen unter Sauerstoffzutritt unwahrscheinlich geworden sein und an ihre Stelle die Annahme treten, dass dasselbe sich durch Kohlensäureabspaltung aus dem Lysin bildet, welches, wie oben erwähnt, als Spaltungsproduct aller Eiweisskörper erhalten wurde.

Königsberg i. Pr. Universitäts-Laboratorium für medicinische Chemie.

523. Eug. Bamberger und Jens Müller: Ueber die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethylo.

(Eingegangen am 11. December.)

Die Resultate früher mitgetheilte²⁾ Versuche über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf mercurisubstituirte aromatische Kohlenwasserstoffe haben uns veranlasst, das Quecksilberderivat des Methans der nämlichen Reaction zu unterwerfen. Unsere Hoffnung, auf diesem Wege zu den noch immer unbekannten Diazoniumsalzen der Fettreihe zu gelangen, hat sich nicht erfüllt, denn der Process verläuft in ganz anderen Bahnen als in der Benzolreihe: er führt ausser zu Quecksilbernitrat und anderen Substanzen zu einer prächtig krystallisirenden Säure von der Formel $C_2N_3O_4H_6$, deren enorme Zersetzlichkeit unsere Geduld auf eine harte Probe stellte. Nur um ihre procentuale Zusammensetzung einwandfrei festzustellen, war es nothwendig, sie mehr als 50 Mal darzustellen; sie verändert sich in der Regel so rasch, dass das Analysenmaterial in jedem Fall frisch bereitet werden muss. Meist betrug ihre Lebensdauer kaum eine halbe Stunde, oft nicht einmal so viel; entweder zersetzten sich die Krystalle unmittelbar nach dem Abfiltriren oder in dem Moment des Abpressens zwischen Fliesspapier oder während des kurzen Verweilens im Vacuum-exsiccator oder endlich beim Abwägen. Anwendung niederer Temperaturen — wir arbeiteten in der Regel in ganz kalten Räumen — vermochte an diesem Resultat nichts Wesentliches zu ändern.

Die Zersetzung erfolgte nicht immer unter den gleichen Erscheinungen; meist zerflossen die prächtigen weissen Nadeln innerhalb weniger Augenblicke zu einem gelblichen, zähen, äusserst stechenden Syrup, bisweilen aber verschwanden sie plötzlich — heftig aufzischend — unter Entwicklung nitroser Gase und mächtiger Rauchwolken, welche

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie 13, 593.

²⁾ Diese Berichte 30, 506; 31, 1528.