

ger Entfärbung der Flüssigkeit. Die abgeschiedene Base wird mit Benzol extrahirt und in Form von schwach rosa gefärbten, kleinen, glänzenden Kryställchen gewonnen. Dieselben färben sich bei ungefähr 160° schwach roth, bei 190° braun, beginnen bei 195° zu sintern und schmelzen bei 206—207° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit zusammen.

0.1320 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₈H₁₅ON. Ber. C 82.76, H 5.74.

Gef. » 82.51, » 5.84.

Das 10-Methyl-1.2-naphtacridol ist in siedendem Alkohol und reinem Aether sehr schwer löslich, leicht in kochendem Toluol. Die Lösungen sind farblos und fluoresciren blau. Eisessig löst mit gelber Farbe und schön blaugrüner Fluorescenz.

Gent, Juli 1904. Universitätslaboratorium.

440. Fr. Kutscher und Martin Schenck:

Die Oxydation von Eiweissstoffen mit Calciumpermanganat. (Die Oxydation von Leim.)

[I. Mittheilung.]

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Marburg].

(Eingegangen am 16. Juli 1904.)

Vor einiger Zeit sind von Kutscher und Zickgraf¹⁾ Versuche über die Oxydation von Eiweissstoffen angestellt worden. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass, wenn in der That die bekannten hydrolytischen Spaltungsproducte der Eiweissstoffe sich im Molekül präformirt vorfinden, an ihrer Stelle bei der Oxydation die entsprechenden Oxydationsproducte auftreten müssen. Z. B. müssen an Stelle des Arginins bei der directen Oxydation der Eiweissstoffe Guanidin und Bernsteinsäure, an Stelle des Lysins Blausäure und Glutarsäure entstehen.

Bei ihren Versuchen oxydirten Kutscher und Zickgraf die Eiweissstoffe in siedendem Wasser nach dem Vorgange von Steudel²⁾ mit Calciumpermanganat. Die früheren Untersucher hatten sich damit begnügt, die Oxydation der Eiweissstoffe bei Zimmertemperatur auszuführen; sie hatten dabei grosse Mengen wenig veränderter Eiweisskörper und nur Spuren wohlcharakterisirter, krystallinischer Oxydationsproducte erhalten³⁾. Oxydirt man hingegen die Eiweissstoffe

¹⁾ Sitzungsab. d. Königl. preuss. Akad. d. Wissensch. 28. Mai 1903.

²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 82, 242.

³⁾ Siehe Lössen, Ann. d. Chem. 201, 369.

in siedender Flüssigkeit mit Calciumpermanganat, dann verläuft die Reaction schnell und glatt: es entstehen grosse Mengen krystallinischer Oxydationsproducte, deren Isolirung keine Schwierigkeiten macht, da die schmierigen Zwischenproducte zerstört werden. So vermochten Kutscher und Zickgraf leicht, aus der Oxydationsflüssigkeit das Guanidin, dessen Bildung bei der Oxydation von Eiweiss viel umstritten worden ist, in annähernd berechneter Menge zu isoliren. Sie erbrachten damit gleichzeitig den Beweis, dass es gerechtfertigt ist, im Eiweissmolekül die bekannten hydrolytischen Spaltungsproducte als präformirt und in einfacher Weise mit einander verkettet anzunehmen.

Wir haben nunmehr unsere Versuche weiter fortgesetzt. Als Ausgangsmaterial diente uns zunächst Leim, der mancherlei Vortheile vor den anderen Eiweissstoffen voraus hat. Die Versuchsanordnung war folgende:

60 g beste deutsche Handelsgelatine wurden in einem Liter Wasser gelöst, auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt und der siedenden Flüssigkeit allmählich 300 g Calciumpermanganat, das in 2 Liter Wasser gelöst war, zugefügt. War die Reaktionsflüssigkeit farblos, so wurde vom Manganschlamm abgesaugt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade etwas eingeeengt und danach die heisse Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat zersetzt. Das ausgefallene Calciumcarbonat wurde durch Filtration entfernt und das klare Filtrat im Becherglase auf dem Wasserbade eingeeengt. Schon aus der heissen Flüssigkeit schied sich allmählich in kleinen, stark gefärbten Körnern eine schwer lösliche Substanz aus. Als sich ihre Menge nicht mehr vermehrte, wurde sie abfiltrirt, in siedendem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und die erhaltene, farblose Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeeengt. Nunmehr schied sich der Körper in langen, weissen Nadeln ab. Die Ausbeute betrug ca. 0.5 g.

Die Analyse und qualitativen Reactionen sprechen vielleicht für Oxaluramid. Das Oxaluramid ist im hiesigen Laboratorium zuerst von Zickgraf¹⁾ beobachtet, dann von Hrn. Privatdocenten Dr. Seemann aus den Oxydationsproducten des Leims in grösserer Menge dargestellt und durch Analyse, weiter durch Darstellung der charakteristischen Spaltungsproducte identificirt worden. Da Hr. Dr. Seemann demnächst über das Oxaluramid berichten wird, gehen wir auf diesen Körper nicht näher ein.

Mit Sicherheit können wir uns deshalb noch nicht für Oxaluramid aussprechen, weil wir die grosse Differenz im Wasserstoffwerth nicht erklären können; die Substanz erschien vollständig rein.

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 41, 269. Auch Loeuwig (Inaugural-Diss., Jena 1903) hat wahrscheinlich Oxaluramid, nicht aber, wie er meinte, Leucin, in Händen gehabt.

0.1778 g Sbst.: 0.1757 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1687 g Sbst.: 0.1689 g CO_2 , 0.0724 g H_2O . — 0.1164 g Sbst.: 32.9 ccm N (18°, 736.7 mm).

Oxaluramid. Ber. C 27.5, H 3.8, N 32.1.

Gef. » 27.0, 27.3, » 4.8, 4.8, » 32.1.

Das Filtrat vom Oxaluramid wurde auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup eingeengt. Derselbe erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedenen Krystallmassen wurden scharf von der Mutterlauge abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Darauf wurden sie aus Wasser umkrystallisirt. Sie schieden sich jetzt in Drusen, die zum Theil aus centimeterlangen, glänzenden, durchsichtigen Nadeln bestanden, ab. Die Analyse und Reactionen erwiesen sie als oxaminsaures Ammonium, $\text{C}_2\text{O}_3\text{NH}_2(\text{NH}_4)$. Wir haben den Zersetzungspunkt dieses oxaminsauren Ammoniums bestimmt. Das oxaminsaure Ammonium der obigen Formel zersetzt sich ganz scharf bei langsamem Erhitzen bei 226° unter Aufschäumen. Die Ausbeute an dieser Substanz hatte 4.36 g betragen.

0.2488 g Sbst.: 0.2048 g CO_2 , 0.1300 g H_2O . — 0.2151 g Sbst.: 0.1740 g CO_2 , 0.1164 g H_2O . — 0.1488 g Sbst.: 34.4 ccm N (16.5°, 737.4 mm).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3(\text{NH}_4)$. Ber. C 22.6, H 5.7, N 26.5.

Gef. » 22.4, 22.1, » 5.8, 6.0, » 26.5.

Aus einem Theil des oxaminsauren Ammoniums wurde die freie Säure dargestellt.

0.1694 g Sbst.: 0.1634 g CO_2 , 0.0580 g H_2O .

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3$. Ber. C 26.9, H 3.4.

Gef. » 26.3, » 3.8.

Die freie Säure schmolz unter Aufschäumen bei 210°. Der Schmelzpunkt stimmt demnach mit dem von Pechmann²⁾ angegebenen überein.

Ein anderer Theil des oxaminsauren Ammoniums wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet.

0.1995 g Sbst.: 0.1102 g Ag.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 55.1. Gef. Ag 55.2.

Die Muttersubstanz des oxaminsauren Ammoniums kann nicht zweifelhaft sein: Es ist das Glykocoll, das bekanntlich bei der Oxydation mit Permanganaten Oxaminsäure liefert. Unsere Versuche bringen eine weitere Bestätigung der Theorie, dass die aus den Eiweissstoffen dargestellten hydrolytischen Spaltungsproducte in der That in den Eiweissstoffen präformirt vorhanden sein müssen; einer Theorie, deren stricter Beweis zuerst von Kutscher und Zickgraf versucht worden ist. Gleichzeitig eröffnet sich nunmehr eine sehr bequeme Methode, um auch in den übrigen Eiweissstoffen das Glykocoll, dessen Nachweis unter den hydrolytischen Spaltungsproducten nicht ganz leicht ist, aufzusuchen. Man wird die Eiweissstoffe nach unserem Vorgange oxydiren und die Oxydationsflüssigkeit abdampfen. Unter den schwer

²⁾ Diese Berichte 21, 2990 [1888].

löslichen Calciumverbindungen, die neben Oxaluramid zur Abscheidung kommen, muss sich auch das in der Kälte nur sehr wenig lösliche oxaminsaure Calcium finden, das sich durch Ammoniumcarbonat leicht von Oxaluramid und anderen Körpern trennen lässt.

Wir möchten uns dieses Gebiet noch einige Zeit vorbehalten. Die Arbeit ist mit Mitteln angefertigt, die uns von der Akademie der Wissenschaften zu Berlin zur Verfügung gestellt worden sind.

441. H. Bünzly und H. Decker:

Ueber Xanthonium- und Thioxanthonium-Verbindungen.

(Eingegangen am 13. Juli 1904.)

Als wir vor einiger Zeit¹⁾ mittheilten, dass die Grignard'sche Synthese, auf das *N*-Methylacridon angewandt, zu Acridiniumverbindungen führt, zeigten wir das Studium dieser Reaction beim Xanthon an; seitdem haben wir in Gemeinschaft mit C. Wittmann auch das Thioxanthon untersucht. Wie die Theorie voraussehen liess, gelangten wir auf diesem Wege glatt zu den bis heute schwer zugänglichen Xanthonium- und Thioxanthonium-Verbindungen, deren Existenz von Hewitt²⁾ auf Grund von Fluorescenzerscheinungen richtig gedeutet worden ist und von Werner³⁾ weitere experimentelle Stützen erhalten hat. Dieselben bieten nicht nur als Derivate des vierwerthigen Sauerstoffs und Schwefels Interesse, sondern hauptsächlich auch als Repräsentanten des tertiär⁴⁾, d. h. also mit drei Kohlenstoffvalenzen verbundenen Sauerstoffs und Schwefels.

Der Parallelismus, der in der äusseren Erscheinung, den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten zwischen den Acridiniumverbindungen und den Thio- und Xanthonium-Verbindungen besteht, ist ein sehr grosser. Wir haben in allen drei Reihen eine Anzahl von Derivaten bereitet und in folgender Tabelle neben einander gestellt, um hauptsächlich die stufenweise Veränderung der Farben übersichtlich zu machen. Durch Ersatz von Stickstoff durch Sauerstoff und Schwefel verschiebt sich das Absorptionsspectrum nach dem rothen Ende zu und zugleich nimmt die Farbstärke zu.

Die Phenylacridiniumsalze sind die Mutterchromogene der meisten Acridinfarbstoffe. Die Phenylxanthoniumsalze sind die

¹⁾ Diese Berichte 37, 575 [1904]. ²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem 34, [1900].

³⁾ Diese Berichte 34, 3300 [1901].

⁴⁾ Der in der Literatur auftretende Ausdruck »quartär« oder »quaternär«, auf diese tertiären Oxoniumsalze angewendet, beruht offenbar auf einem Missverständnis, hervorgerufen dadurch, dass sie den wohlbekannten quartären Ammoniumverbindungen analog sind.