

einandergehen; es deutet dies darauf, dass das Ammoniak und Kalihydrat, die im Nitritversuch ja doch schon vom Anfange an in der Flüssigkeit auftraten, keinen merklichen Einfluss auf die Thätigkeit des Cu-Zn-Elementes haben.

Aus Allem erweist sich Hypothese 3 als die wahrscheinlichste, und wird dies auch in bedeutendem Grade durch die folgenden Experimente bekräftigt.

(Schluss folgt.)

97. M. Jaffé: Weitere Mittheilungen über die Ornithursäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 1. März.)

In No. 17, Jahrg. X dieser Berichte beschrieb ich unter obigem Namen das Umwandlungsprodukt, welches in dem Organismus der Hühner nach Einführung von Benzoësäure entsteht. Aus zahlreichen, gut übereinstimmenden Analysen wurde für dasselbe die complicirte Formel $C_{19}H_{20}N_2O_4$ abgeleitet, welche zwar in der Zusammensetzung der Spaltungsprodukte volle Bestätigung fand, aber gleichwohl noch durch die Untersuchung von Salzen controllirt werden musste, eine Forderung, der ich in meiner ersten Mittheilung nicht genügen konnte, weil trotz vielfacher Bemühungen die Darstellung ornithursaurer Salze nach den gewöhnlichen Methoden nicht gelungen war. In neuester Zeit ist es mir nun möglich gewesen, einige wohl charakterisirte und sehr beständige Verbindungen der Ornithursäure zu analysiren und somit die bezeichnete Lücke auszufüllen.

1) Ornithursaures Calcium $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$ wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung von ornithursauerm Ammoniak mit $CaCl_2$ versetzt. In der Kälte entsteht keine Fällung, vorausgesetzt, dass ein grosser Ueberschuss von Chlorcalcium vermieden wird; erhitzt man aber das Gemisch zum Kochen, so scheidet sich das Salz sofort in farblosen, krystallinischen Massen aus, welche durch Waschen mit Wasser leicht rein erhalten werden.

Einmal ausgeschieden ist das Salz in heissem sowohl, wie in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol und Aether unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden.		
	$(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$.	I.	II.	III.
C	63.5 pCt.	63.68	64.2	—
H	5.2 -	5.47	5.6	—
N	7.8 -	7.58	—	—
Ca	5.57 -	5.92	5.6	5.3.

2) Ornithursaures Barium $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ba$ verhält sich in jeder Beziehung sehr verschieden von dem Ca-Salz. Man

stellt es am besten in folgender Weise dar: einige Gramm Ornithursäure, in Wasser aufgeschwemmt, werden durch Erwärmen mit Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt, das Filtrat zur Trockene abgedampft, in absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit völlig wasserfreiem Aether gefällt. So erhält man das Salz in weissen, nicht deutlich krystallinischen Flocken, welche zunächst mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, schliesslich mit reinem Aether gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung kann man die Auflösung in Alkohol und Fällung mit Aether nochmals wiederholen. Das unter dem Exsiccator völlig getrocknete Salz bildet ein luftbeständiges, schneeweisses Pulver, welches ohne die geringste Veränderung zu erleiden, bis über 150° erhitzt werden kann. So lange es aber noch eine Spur Feuchtigkeit enthält, zerfliesst es an der Luft und trocknet dann zu einer hornartigen Masse ein. Es ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether unlöslich.

	Berechnet für	Gefunden.	
	$(\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4)_2\text{Ba}$.	I.	II.
C	55.81 pCt.	56.29	56.3
H	4.65 -	4.86	4.8
N	6.87 -	7.29	—
Ba	16.8 -	17.12	16.97.

Mit dem Studium anderer Salze bin ich noch beschäftigt.

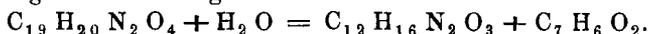
Die Schwerlöslichkeit des Ca-Salzes in Wasser, seine Ausscheidung beim Kochen des in der Kälte klaren Gemisches von ornithursaurem Ammoniak und CaCl_2 , ferner die Leichtlöslichkeit des Ba-Salzes in Wasser und Alkohol können als sehr charakteristische Merkmale der Ornithursäure gelten. Die Zusammensetzung der beiden Salze beweist die Richtigkeit der angenommenen Formel und lehrt, dass die Ornithursäure eine einbasische Säure ist.

Was ihre Constitution betrifft, so habe ich gezeigt, dass sie aus der Vereinigung von 2 Mol. Benzoësäure mit 1 Mol. einer Base von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht. Für diese Base möchte ich mir erlauben, bis zu endgiltiger Feststellung ihrer Structur die Bezeichnung Ornithin vorzuschlagen. Die Natur ihrer Salze, sowie der Umstand, dass sie 2 Benzoylgruppen unter H_2O austritt zu binden vermag, machte es in hohem Grade wahrscheinlich, dass sie in die Reihe der Diamidoderivate der fetten Säuren gehört und demnach als Diamidoverliersäure aufzufassen wäre. Zwingende Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme vermag ich vorläufig noch nicht beizubringen, indessen glaube ich, dass der Diamidocharakter der Base eine wichtige Bestätigung findet in der Existenz eines Monobenzoylderivates, dessen Darstellung mir kürzlich gelungen, eines Monobenzoylornithins, welches entsprechend der Voraussetzung, dass in ihm eine nicht substituirte NH_2 -Gruppe

enthalten ist, im Gegensatze zur Ornithursäure (dem Dibenzoylornithin) noch deutlich basische Eigenschaften besitzt und sich überhaupt ganz wie eine Monoamidösäure verhält.

Das Monobenzoylornithin ($C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_3H_8O_2 \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O$).

Bei anhaltendem Kochen mit ClH zerfällt die Ornithursäure vollständig in Benzoësäure und Ornithin. Wird aber das Kochen nur bis zu erfolgter Auflösung der Ornithursäure fortgesetzt, so entsteht als Zwischenprodukt in reichlicher Menge das Monobenzoylderivat nach folgender Gleichung:



Man isolirt es, indem man nach Entfernung der auskrystallisirten Benzoësäure die salzsaure Flüssigkeit wiederholt unter Zusatz von Wasser abdampft, den Rückstand schliesslich in wenig Wasser löst, mit Thierkohle entfärbt und mit Ammoniak neutralisirt. Die Verbindung scheidet sich als weiche Krystallmasse aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das Monobenzoylornithin bildet farblose, ausserordentlich zarte Nadeln, die so weich sind, dass sie durch leisen Druck auf das Deckglas zu Detritus zerfallen. Sie schmelzen bei c. $225 - 230^{\circ}$, sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich, in Aether unlöslich.

Mit Mineralsäuren (ClH , H_2SO_4 etc.) bildet die Substanz sehr leicht lösliche Salze, aus deren conc. Lösung sie durch Neutralisiren oder Zusatz von essigsäuren Alkalien gefällt wird; in überschüssigem Alkali löst sie sich sofort wieder auf. Bei längerem Kochen mit ClH zerfällt sie in Benzoësäure, welche beim Erkalten auskrystallisirt, und in Ornithin. Erstere wurde durch den Schmelzpunkt und die Analyse des Silbersalzes (gef. 47.7 pCt. Ag, berechnet 47.1 pCt.), letzteres durch eine Chlorbestimmung in dem salzsauren Salz (gef. 19.61 pCt. Cl, ber. 21.0 pCt.) identificirt.

	$C_{12}H_{16}N_2O_3$ verlangt.	Gefunden.	
		I.	II.
C	61.01 pCt.	61.09	60.6
H	6.68 -	7.3	7.14
N	11.86 -	12.02	—

Durch die Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet sich das Monobenzoylornithin äusserlich zur Genüge von der Ornithursäure, deren Löslichkeitsverhältnisse die entgegengesetzten sind.

Demnächst gedenke ich nun die Reindarstellung des freien Ornithins, welche bis jetzt nicht in befriedigender Weise gelang, zu vollenden und sein Verhalten bei verschiedenen Reactionen zu studiren. Die aus der Analyse der salzsauren und oxalsauren Verbindungen der Base abgeleitete Formel $C_5H_{12}N_2O_2$ hat sich auch in der Zu-

sammensetzung des salpetersauren Salzes, welches ich inzwischen untersuchte, wiedergefunden.

Das Ornithinnitrat ($C_5H_{12}N_2O_2HNO_3$) ist dem Hydrochlorat sehr ähnlich. Es bildet schöne, breite, farblose Krystallblättchen.

	Verlangt.	Gefunden.
C	30.77	30.69
H	6.66	7.37
N	21.5	21.48.

Ein mehr als 1 Mol. HNO_3 enthaltende Salz erhielt ich als syrupöse, schwer krystallisirende Masse, welche zur Analyse nicht geeignet war.

Königsberg i. Pr., Laboratorium für medicinische Chemie.

98. W. Müller-Erbach: Ueber den Unterschied in der Anziehungskraft des Aetznatrons und des Chlorcalciums gegen Wasser.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. März.)

Während ich damit beschäftigt war, die von mir für starre Substanzen behauptete Contractionstheorie (Pogg. Ann. 154, S. 196) für den flüssigen Aggregatzustand zu prüfen, wurde ich durch die bei der Auflösung des festen Aetznatrons in Wasser festgestellte, erheblich grössere Contraction als zwischen Chlorcalcium und Wasser auf den Gedanken geführt, ob nicht dem Chlorcalcium das von ihm gebundene Wasser durch Aetznatron vermöge ungleicher Spannkraft entzogen werden könnte. Und das ist mir schliesslich bei einer zwischen $13 - 20^{\circ}$ C. schwankenden Temperatur nachzuweisen gelungen. Zwei Glasröhren mit starrem, wasserhaltigen Aetznatron und starrem, wasserhaltigen Chlorcalcium waren unter sich in Communication, aber gegen die Luft durch eine Quecksilbersäule abgesperrt und dabei verlor die Chlorcalciumröhre in 2 Monaten 15 Milligramm, während die Aetznatronröhre eine Zunahme von 16 Milligramm zeigte. Hiernach würde ein vollständiges Trocknen der Gase durch Chlorcalcium nicht zu erreichen sein. Weitere Versuche über das entsprechende Verhalten des Aetzkalis und des Phosphorsäure-Anhydrids habe ich angefangen, und ich behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor. Nach den Vorversuchen steht die Anziehung des Aetzkalis zum Wasser zwischen der des Aetznatrons und des Chlorcalciums, und das ist wiederum dem Verhältnisse der Contractionen entsprechend.