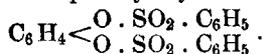


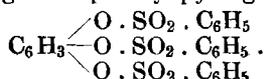
## Schwefligsäurephenylhydrochinonester,



Schwach gelbliche Krystalle, die bei 120--121° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$
C	55.83	55.38 pCt.
H	4.05	3.59 »

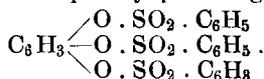
## Schwefligsäurephenylpyrogallolester,



Der Ester wird zuerst in gelblichen Krystallen erhalten, welche durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung farblos werden. Schmelzpunkt 140—142°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{S}_3$
C	52.93	52.72 pCt.
H	3.75	3.29 »

## Schwefligsäurephenylphloroglucinester,



Die zuerst zähe Masse wird durch Verreiben mit wässrigem Alkali, heissem Alkohol und Kochen mit Thierkohle in farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 115—117° verwandelt. Alle diese Ester sind in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, in Aether schwerlöslich.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 75. M. Siegfried: Zur Kenntniss der Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 9. Februar.)

Die eingehenden Untersuchungen, welche über die Spaltungsproducte der Eiweisskörper durch Säuren und Basen angestellt sind, haben im Wesentlichen das Resultat ergeben, dass sowohl bei der Zersetzung mit Salzsäure als auch mit Barythydrat eine Anzahl Amidosäuren, Ammoniak und Schwefelwasserstoff gebildet werden, ausserdem durch Baryt Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure entstehen, während bei der Zersetzung durch Salzsäure nach Abscheidung der Amidosäure ein nicht krystallisirbarer Syrup übrig bleibt.

Die Untersuchung dieses Syrups bildet den Gegenstand der Arbeiten E. Drechsel's über die Spaltungsproducte des Caseins. Mit Hilfe der Phosphorwolframsäure ist es ihm gelungen, zwei Basen zu isoliren, von denen die eine deshalb von besonderer Bedeutung geworden ist, weil sie mit Barythydrat zersetzt Harnstoff liefert (vergl. E. Drechsel: Zur Kenntniss der Spaltungsproducte des Caseins. Vorläufige Mittheilung <sup>1)</sup> und E. Drechsel: Ueber die Bildung von Harnstoff aus Eiweiss <sup>2)</sup>). Herr Professor Drechsel hatte die Freundlichkeit, mich aufzufordern, an der Lösung der Frage: Entstehen diese Basen auch bei der Zersetzung anderer Eiweisskörper und entstehen daneben noch andere? mitzuarbeiten und mich bei dieser Untersuchung durch seinen Rath bereitwilligst zu unterstützen.

#### Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure.

400 g Conglutin (von G. Grübler aus Lupinen dargestellt) wurden mit 1600 ccm 15procentiger Salzsäure und 100 g Zinnchlorür 72 Stunden ununterbrochen am Rückflusskühler unter Luftabschluss im Sieden erhalten. Das bräunliche Reactionsproduct wurde, mit ca. 7 Liter Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Schwefelzinn reisst die geringe Menge der die braune Färbung des ursprünglichen Reactionsgemisches verursachenden Substanzen mit nieder, sodass das Filtrat vom Zinnniederschlag nur noch schwach gelb gefärbt ist. Dieses wurde auf ca. 4 Liter Flüssigkeit eingedampft und mit einer Lösung von 2500 g krystallisirter Phosphorwolframsäure versetzt. Die Phosphorwolframsäure war nach dem bekannten Drechsel'schen Verfahren mit Aether abgeschieden und daher völlig rein. Der entstandene thonige Niederschlag wurde abgesaugt und mit einer Lösung von 10 Theilen Phosphorwolframsäure in 100 Theilen fünfprocentiger Schwefelsäure gewaschen, bis er völlig chlorfrei war, sodann in ca. 6 Liter Wasser sorgfältig verrieben, bis nirgends mehr Klumpen wahrgenommen werden konnten, und mit etwas überschüssigem Barythydrat zersetzt. Aus der vom Barytniederschlage abgesaugten Lösung wurde der Baryt durch Schwefelsäure genau ausgefällt. Das stark alkalisch reagirende Filtrat vom schwefelsauren Baryt wurde schliesslich mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft.

Der Phosphorwolframsäure-Niederschlag ist wegen seiner thonigen Beschaffenheit sehr schwer abzusaugen und auszuwaschen. Deshalb wurden bei Verarbeitung einer zweiten Menge (500 g) Conglutin, bei welcher sonst wie zuerst verfahren wurde, die Basen heiss gefällt.

<sup>1)</sup> Sitz.-Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. phys. Kl. 23. April 1889.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII. 3096.

Es entstand zunächst nur ein geringer Niederschlag, während die Hauptmenge erst beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln auskrySTALLIRTE. Dieser Niederschlag ist ebenfalls in kalter, eine Mineralsäure enthaltender Phosphorwolframsäure unlöslich, lässt sich schnell absaugen und auswaschen und löst sich in heissem Wasser beinahe ganz wieder auf, ohne dass sich wie sonst Klumpen bilden, wodurch die vollständige Zersetzung durch Baryt wesentlich erleichtert wird.

#### A. Das Filtrat vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag.

Die durch die Arbeiten von Ritthausen <sup>1)</sup> und Schulze <sup>2)</sup> bekannten Zersetzungsproducte des Conglutins: Glutaminsäure, Tyrosin, Leucin, Asparaginsäure und Phenylalanin mussten in dem Filtrate vom Phosphorwolframsäure-Niederschlag enthalten sein, da diese Amidosäuren von Phosphorwolframsäure nicht gefällt werden. Es fragte sich, sind in diesem Filtrate noch andere Substanzen vorhanden, deren Isolirung die Gegenwart der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen bisher verhinderte? Deshalb wurden zunächst diese Amidosäuren abgeschieden. Zur Ausfällung der Phosphorwolframsäure und der Schwefelsäure wurde die Lösung mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaction versetzt und aus dem Filtrate vom entstandenen Niederschlage das Baryum mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Die stark saure Lösung, welche also die ganze Menge der zur Zersetzung der 900 g Conglutin angewandten Salzsäure enthielt, wurde auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser bei 0° mit Salzsäure gesättigt.

Nach vierwöchentlichem Stehen im Eisschranke wurde die ausgeschiedene salzsaure Glutaminsäure auf Asbest abgesaugt und mit wenig ganz concentrirter Salzsäure gewaschen. Aus dem Filtrate wurde ein Theil der Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, der übrige durch Kochen mit Bleioxydhydrat entfernt. Da der Niederschlag, der ausser aus basischem Chlorblei aus Bleioxydhydrat besteht, möglicherweise Amidosäuren, namentlich Asparaginsäure enthielt, wurde er in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung hinterblieb eine sehr geringe Menge einer organischen Substanz, welche nach Umkrystallisiren aus Ammoniak als Tyrosin erkannt wurde. Diese Spur Tyrosin war wohl mechanisch von dem sehr voluminösen Bleiniederschlag zurückgehalten, obschon dieser sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen war. Die Asparaginsäure ist also in der colloiden Lösung des Bleioxydhydrates ebenso löslich wie in überschüssigem Bleiessig.

<sup>1)</sup> Ritthausen, Die Eiweisskörper u. s. w. Bonn 1872.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie IX, 63.

Das von dem Bleiniederschlag abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde eingedampft. Tyrosin und der grösste Theil des Leucins, gemengt mit Phenylalanin, wurden durch Krystallisation abgeschieden. Eine schwach ammoniakalische Silberlösung verursachte eine amorphe Fällung, welche, wie die Analysen der aus ihr nach Entfernung des Silbers durch Schwefelwasserstoff gewonnenen Substanz zeigen, lediglich aus der Silberverbindung der Asparaginsäure bestand.

- I. 0.1521 g Substanz gaben 0.0765 g Wasser und 0.2030 g Kohlensäure.  
 II. 0.1490 g Substanz gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur und 752 mm Bar.

	Ber. für $C_4H_7NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	36.09	36.39	—	pCt.
H	5.26	5.58	—	»
N	10.52	—	10.19	»

Durch eine schwach ammoniakalische Lösung von Silbernitrat scheint die Asparaginsäure quantitativ abgeschieden zu werden, wenigstens habe ich bei der nach Entfernung des Silbers und der Salpetersäure auf ein kleines Volumen eingedampften Mutterlauge einen weiteren Niederschlag mit Silbernitrat nicht erhalten.

Ohne vorherige Fällung mit Phosphorwolframsäure würde man durch Silbernitrat aus den Zersetzungsproducten der Eiweisskörper durch Salzsäure nicht lediglich Asparaginsäure fällen, da, wie ich weiter unten zeigen werde, sich stets eine durch Phosphorwolframsäure fällbare Base vorfindet, welche ebenfalls ein in Wasser unlösliches amorphes Silbersalz bildet.

Aus dem Filtrate vom Silberniederschlage wurde das Silber durch Salzsäure, die Salpetersäure durch Bleioxydhydrat vollständig entfernt. — Ich habe mich hier sowie bei dem weiteren Verlauf der Untersuchung stets des Bleioxydhydrates zur Abscheidung der Salpetersäure bedient. Die Entsäuerung geschieht leicht und vollständig, wenn das kalt gefällte und sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es sich zum Theil colloïd löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte findet bei einem grossen Ueberschusse des Bleioxydhydrates die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Bleisalze statt, sodass man auch da, wo man durch Kochen der basischen Lösung Zersetzung fürchtet, auf diese Weise entsäuern kann. — Das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat von den basischen Bleisalzen wurde zum Syrup eingedampft. Derselbe schied heiss in Alkohol gelöst nach dem Erkalten kleine Mengen leucinartiger Krystalle ab. Nach mehrmaligem Lösen in heissem Alkohol, Erkaltenlassen und Abfiltriren von Spuren krystallinischer Ausscheidungen war der im Vacuum über Schwefelsäure eingetrocknete Rückstand in absolutem

Alkohol vollständig löslich. Ich suchte ihn auf verschiedene Weise, sowohl mit Salzsäure als auch säurefrei, zur Krystallisation zu bringen, jedoch weder durch allmählichen Aetherzusatz zur alkoholischen Lösung, noch durch langsames Eindunsten im Exsiccator gelang es mir, die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz zu bewirken. Nachdem mehrere Versuche, durch Platinchlorid ein Doppelsalz darzustellen, missglückt waren, erhielt ich dadurch fast Alles als Platinverbindung, dass ich zu der alkoholischen Lösung der säurefreien Substanz reine krystallisirte Platinchloridchlorwasserstoffsäure in Alkohol gelöst fügte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Filtrat hinterliess nach Entfernung des Platins durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen nur sehr wenig einer organischen Substanz, welche nach Entsäuerung mit Bleioxydhydrat von neuem mit Platinchloridchlorwasserstoffsäure einen amorphen Niederschlag gab und welche daher jedenfalls nichts Anderes als die in dem zuerst gefälltten Platinniederschlage enthaltene Verbindung war.

Die Analysen des sehr platinarmen Niederschlages ergaben Werthe, aus denen sich eine einfache Formel nicht berechnen liess. Versuche, denselben unter Zusatz von Platinchlorid umzufällen, scheiterten an seiner leichten Zersetzbarkeit durch Platinchlorid. Bei Gegenwart von überschüssigem Platinchlorid oder von Salzsäure ist er auch durch Aether nicht wieder abzuscheiden. Er wurde deshalb mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entsäuerung mit Bleioxydhydrat hinterblieb beim Eindampfen der farblosen Lösung eine undeutlich krystallinische Masse, welche aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Aether körnig gefällt wurde. In absolutem Alkohol war diese Substanz jetzt unlöslich. Bei der Analyse wurden folgende auf die Formel  $(C_4H_3NO_2)_n$  stimmende Zahlen erhalten:

I.	0.1323 g Substanz gaben	0.0897 g Wasser u.	0.2272 g Kohlensäure.
II.	0.1355 » » »	0.0930 » Wasser u.	0.2335 » Kohlensäure.
III.	0.1407 » » »	17.0 ccm Stickstoff bei 15°	Temperatur u.
	750 Bar.		

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	47.06	46.84	47.00	— pCt.
H	7.84	7.54	7.62	— »
N	13.73	—	—	13.96 »

Ein Plus oder Minus eines Wasserstoffatoms für  $C_4H_3NO_2$  würde die Werthe für Wasserstoff um ca. 1 pCt., für Kohlenstoff um ca. 0.5 pCt. erhöhen und erniedrigen. Der Körper gehört also in die Klasse der von Schützenberger<sup>1)</sup> beschriebenen Glykoproteine.

<sup>1)</sup> A. ch. (5) 16, p. 289.

In der That hat er einen deutlich süßen Geschmack, eine Eigenschaft, welche Schützenberger als charakteristisch für seine bei der Barytspaltung erhaltenen Glykoproteine anführt. Dass Vertreter dieser Körperklasse bisher bei der Spaltung der Eiweisskörper durch Salzsäure nicht gefunden worden sind, ist durch die Gegenwart der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen begründet, welche die Isolirung hinderten. Leider war das Material durch die zahlreichen Reagenzglasversuche, welche ich mit dem nach Abscheidung der Amidosäuren übrigbleibenden Rückstand gemacht hatte, soweit zusammengeschmolzen, dass mir zum Studium des chemischen Verhaltens dieser interessanten Verbindung keine genügende Menge zu Gebote stand.

Ich bemerke, dass ich in dem Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag ausser den bereits bekannten Amidosäuren und diesem Glykoprotein nur noch eine sehr geringe Menge (0.1 g) einer schön krystallisirenden Substanz von eigenthümlichem starken Geruch durch Extraction mit Aether gefunden habe. Ob bei der Zersetzung des Conglutins durch Salzsäure noch andere, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Basen entstehen, wird sich erst mit Sicherheit entscheiden lassen, wenn man zur Abscheidung der Amidosäuren quantitative Methoden gefunden hat.

#### B. Der Phosphorwolframsäure-Niederschlag.

Die wie oben angegeben erhaltene salzsaure Lösung der durch Phosphorwolframsäure gefällten Basen wurde nach dem von Drechsel bei den Zersetzungsproducten des Caseins angewandten Verfahren behandelt. Durch wiederholtes Füllen mit Alkohol wurde schliesslich ein in verdünntem Alkohol leicht und ein schwer löslicher Syrup erhalten. Aus dem schwer löslichen gelang es auch, einen kleinen Theil zur Krystallisation zu bringen, doch lieferte erst die Anwendung von Platinchlorid und Silbernitrat analysenreine Salze. Die Analysen des Platinsalzes und des Silbersalzes ergaben, dass sie gleiche Zusammensetzung wie die von Drechsel aus Casein erhaltenen haben. Alle zur Analyse verwendeten Substanzen waren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

#### Platinchloriddoppelsalz:

I.	0.3215 g	Substanz	gaben	0.1052 g	Wasser	und	0.1881 g	Kohlensäure.
II.	0.3116 g	»	»	0.1014 g	»	»	0.1803 g	»
III.	0.2886 g	»	»	0.0938 g	Platin.			
IV.	0.2202 g	»	»	0.0712 g	»			
V.	0.2700 g	»	»	12.0 ccm	Stickstoff	bei	18 <sup>0</sup>	Temperatur und 750 mm Bar.

Zu den Analysen II. und IV. diente das Salz einer anderen Darstellung. Platinbestimmung musste besonders gemacht werden, weil

bei der Verbrennung auf dem Schiffchen durch Aufblähen der Substanz fast stets Verluste an Platin eintraten.

Berechnet		Gefunden				
für $C_8H_{22}N_3O_3Cl_6Pt$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	15.89	15.96	15.78	—	—	— pCt.
H	3.64	3.64	3.66	—	—	»
N	4.63	—	—	—	—	5.06 »
Pt	32.69	—	—	32.50	32.33	— »

### Silberdoppelsalz:

- I. 0.2537 g Substanz gaben 0.0917 g Wasser und 0.1697 g Kohlensäure.  
 II. 0.1933 g » » 0.0667 g » » 0.1297 g »  
 III. 0.1272 g » » 0.0354 g Silber.  
 IV. 0.1453 g » » 21.0 ccm Stickstoff bei 7.5° Temperatur und 762 mm Bar.

Berechnet		Gefunden			
für $C_6H_{13}N_3O_2.HNO_3.AgNO_3$		I.	II.	III.	IV.
C	18.36	18.28	18.30	—	— pCt.
H	3.57	4.02	3.83	—	— »
N	17.85	—	—	—	17.63 »
Ag	27.55	—	—	27.81	— »

Während das Platinsalz,  $C_8H_{22}N_3O_3Cl_6Pt$ , im reinen Zustande in schönen, orangefarbenen Nadeln krystallisirt, gelingt die Abscheidung desselben aus dem schwer löslichen Theil des Syrups nur mühsam. Es fällt auf Zusatz von Platinchlorid und Alkohol und Aether zunächst ein Oel, aus dem das Platinsalz unrein auskrystallisirt. Durch mehrmaliges fractionirtes Umkrystallisiren der abgeschlemmten Krystalle erhält man ein analysenreines Präparat. Ueber die Formel des Platinsalzes werde ich weiter unten berichten. Ich habe aus verschiedenen Fractionen des Syrups Platinsalz dargestellt und immer dasselbe erhalten.

Das Silbersalz,  $C_6H_{13}N_3O_2.HNO_3AgNO_3$ , dessen Base, wie E. Drechsel (l. c.) gezeigt hat, mit Baryhydrat zersetzt, Harnstoff liefert, krystallisirt völlig rein in feinen, leichten Nadeln. Bei seiner Gewinnung aus dem leichtlöslichen Theil des Syrups fällt es meist als Oel aus. Beim Lösen dieses Oeles in Wasser bemerkte ich stets die Ausscheidung einer amorphen Silberverbindung. In dem Maasse, wie durch wiederholtes Lösen und Filtriren das Silberdoppelsalz von dieser Verunreinigung befreit wurde, wurde seine Krystallisation befördert. Die amorphe Silberverbindung, welche jedesmal das Filter nur als schwacher Ueberzug bedeckt, wurde gesammelt und durch Lösen in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure und sorgfältiges Ausfällen mit Ammoniak (viel Ammoniak löst sie ebenso wie salpetersaures Ammoniak auf) gereinigt. Die Resultate der Analysen fanden

erst ihre Deutung, als es auf einem anderen Wege gelang, eine grössere Menge dieser Verbindung zu isoliren und hieraus das Chlorid der Base darzustellen. Das Verfahren, welches ich anwandte, und das nicht nur zur völligen Abscheidung dieser in Wasser unlöslichen Silberverbindung führte, sondern auch die leichte und wenigstens annähernd quantitative Gewinnung des Platinsalzes,  $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ , und des Silbersalzes,  $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$ , ermöglichte, ist folgendes:

Der durch Phosphorwolframsäure erhaltene Niederschlag wird mit einer Lösung von 10 Theilen Phosphorwolframsäure in 100 Theilen 5procentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen. In heissem Wasser fast völlig gelöst wird es mit möglichst wenig überschüssigem Baryt zersetzt; die von dem Barytniederschlag abfiltrirte Lösung wird mit Kohlensäure gesättigt und ungefähr eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das alkalisch reagirende Filtrat versetzt man, ohne es vorher einzudampfen (bei Verarbeitung von 500 g Eiweiss hat man circa 6 Liter Flüssigkeit), mit Silbernitrat, bis keine Abscheidung der amorphen Silberverbindung mehr erfolgt. Den voluminösen Niederschlag lässt man 12 Stunden absitzen, saugt ihn ab und wäscht ihn mit Wasser aus. Er darf keine Salpetersäure enthalten. Das Filtrat wird zum dünnen Syrup eingedampft, zu dem in kleinen Mengen Alkohol gegeben wird. Es scheidet sich zunächst ein schmieriger, mitunter fest und undeutlich krystallinisch werdender Niederschlag aus; derselbe enthält, wenn der Alkoholzusatz allmählich geschah, die das Platinsalz,  $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ , bildende Base, und ist frei von dem Salze,  $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$ . Dieser Körper scheidet sich erst bei weiterem Alkoholzusatz in losen Krystallen ab. Sobald sich einige dieser Krystalle bilden, giesst man die Lösung ab und spült das Gefäss und den am Boden feststehenden schmierigen Niederschlag mit absolutem Alkohol ab. Durch Zusatz von Aether bewirkt man das vollständige Auskrystallisiren des Silberdoppelsalzes. Dasselbe ist nach Auswaschen mit absolutem Alkohol, in dem es ganz unlöslich ist, entweder direct analysenrein, oder enthält noch eine geringe Menge Silbernitrat, von dem es durch einmaliges Umkrystallisiren befreit wird. Der zuerst ausgeschiedene schmierige Silberniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff entsilbert und die auf ein möglichst kleines Volumen eingeeugte Lösung nach dem Erkalten mit Platinchloridwasserstoffsäure versetzt. Durch viel Alkohol und wenig Aether krystallisirt in kurzer Zeit das Platindoppelsalz vollständig und meist gleich analysenrein in wohl ausgebildeten orangefarbenen Nadeln aus.

Die Bildung der amorphen Silberverbindung einerseits und des Salzes,  $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HNO_3 \cdot AgNO_3$ , andererseits geschieht in der Weise, dass die bei der Entstehung der ersteren freiwerdende Salpetersäure von den anderen Basen gebunden wird, dass ferner die das Platin-

salz liefernde Basis sich mit Silber und salpetersaurem Silber in wechselnden Mengen zu den in verdünntem Alkohol unlöslichen, schmierigen Verbindungen vereinigt und so die für das krystallisirte Silberdoppelsalz noch erforderliche Menge Salpetersäure frei macht. Ich habe die schmierigen Niederschläge, welche ich mitunter theilweise krystallinisch erhalten konnte, mehrfach analysirt und wechselnde, für Silber aber stets sehr hohe Werthe erhalten.

Die durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen aus den Zersetzungsproducten des Glutenfibrins, des Hemiproteins, der Oxyprotosulfonsäure und des Eialbumins durch Salzsäure.

Die Ausbeuten an amorphem und krystallisirtem Silbersalz sowie an Chlorplatinat, welche ich bei Verarbeitung von 40 g Conglutin nach dem soeben angegebenen Verfahren erhalten hatte, berechtigten zu der Hoffnung, dass man zum Nachweise dieser Zersetzungsproducte, sofern sie entstehen, noch geringere Quantitäten der Eiweisskörper verwenden könnte. Ich zersetzte daher je 20 g von Glutenfibrin, Hemiprotein, Oxyprotosulfonsäure und Eialbumin durch 72stündiges Kochen mit Salzsäure.

Ich erhielt in allen Fällen: 1) amorphes Silbersalz, 2) das Platindoppelsalz, 3) das Silberdoppelsalz. Beim Glutenfibrin war die Ausbeute an Chlorplatinat so gering, dass, nachdem die Analyse die nicht völlige Reinheit des Präparates gezeigt hatte, das Material zum Umkrystallisiren fehlte. Bei der Zersetzung des Eialbumins entstehen, wie ich mich durch spätere Verarbeitung von 500 g überzeugte, noch andere, bisher nicht isolirte Basen in beträchtlicher Menge, welche bewirkten, dass das aus 20 g Albumin erhaltene, übrigens gut krystallisirte Silberdoppelsalz selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus der wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether, nicht ganz rein erhalten werden konnte. Nachdem durch die Analysen das Material aufgebraucht war, habe ich das aus 500 g Eialbumin dargestellte Salz aus verdünnter Salpetersäure durch Alkohol und Aether krystallisirt und so rein erhalten. Zu den unten angeführten Analysen hat dieses Silbersalz gedient.

#### I. Glutenfibrin.

##### a) Silberdoppelsalz:

0.1111 g Substanz gaben 0.0375 g Wasser und 0.0738 g Kohlensäure und 0.0308 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
C	18.36	18.12 pCt.
H	3.57	3.75 »
Ag	27.55	27.22 »

## b) Platindoppelsalz:

Die erhaltene Ausbeute ermöglichte nur eine Analyse ohne vorheriges Umkrystallisiren. Die gefundenen Werthe für Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff differiren von den berechneten um 0.5—1 pCt., sodass die Zusammensetzung dieses Salzes nicht sicher erwiesen ist<sup>1)</sup>.

## II. Hemiprotein.

## a) Silberdoppelsalz:

I. 0.1996 g Substanz gaben 0.0655 g Wasser und 0.1337 g Kohlensäure.

II. 0.1646 g Substanz gaben 0.0449 g Silber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	18.36	18.27	—	
H	3.57	3.65	—	»
Ag	27.55	—	27.52	»

## b) Platindoppelsalz:

I. 0.3397 g Substanz gaben 0.1086 g Wasser und 0.1944 g Kohlensäure.

II. 0.2305 g Substanz gaben 0.0760 g Platin.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	15.89	15.61	—	
H	3.64	3.56	—	»
Pt	32.69	—	32.97	»

## III. Oxyprotosulfonsäure.

## a) Silberdoppelsalz.

I. 0.2514 g Substanz gaben 0.0922 g Wasser und 0.1702 g Kohlensäure.

II. 0.1244 g Substanz gaben 0.0341 g Silber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	18.36	18.46	—	
H	3.57	4.07	—	»
Ag	27.55	—	27.41	»

## b) Platindoppelsalz.

I. 0.2215 g Substanz gaben 0.0726 g Wasser und 0.1269 g Kohlensäure und 0.0720 g Platin.

II. 0.1370 g Substanz gaben 6.0 ccm Stickstoff bei 14° Temperatur und 742 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	15.89	15.63	—	
H	3.64	3.64	—	»
N	4.63	—	5.03	»
Pt	32.69	32.51	—	»

<sup>1)</sup> 0.1982 g Substanz gaben 0.0582 g Wasser und 0.1073 g Kohlensäure und 0.0673 g Platin C = 14.77, H = 3.25, Pt = 33.95 pCt.

## IV. Eieralbumin.

## a) Silberdoppelsalz:

- I. 0.2056 g Substanz gaben 0.0722 g Wasser und 0.1391 g Kohlensäure.  
 II. 0.1306 g Substanz gaben 0.0362 g Silber.  
 III. 0.1596 g Substanz gaben 24.4 ccm Stickstoff bei 13° Temperatur und 765 mm Barometer.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	18.36	18.45	—	— pCt.
H	3.57	3.90	—	— »
N	17.85	—	—	18.19 »
Ag	27.55	—	27.72	— »

## b) Platindoppelsalz:

- I. 0.2832 g Substanz gaben 0.0916 g Wasser und 0.1635 g Kohlensäure.  
 II. 0.4530 g Substanz gaben 0.1475 g Platin.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	15.89	15.75	— pCt.
H	3.64	3.59	— »
Pt	32.69	—	32.55 »

Der Umstand, dass in allen diesen Fällen die Isolirung des Platin- und Silbersalzes bei Anwendung von nur 20 g Eiweiss zur Zersetzung geglückt ist, berechtigt dazu, diese Methode als eine für alle Eiweisskörper anwendbare zu bezeichnen. Weil ich ferner bei Verarbeitung von 500 g Eieralbumin weder aus den Mutterlaugen des Chlorplatinates, noch aus denen des Silberdoppelsalzes nach Ausfällung der Metalle durch Schwefelwasserstoff und Entsäuerung mit Bleioxydhydrat Platin- oder Silberdoppelsalz gewinnen konnte, halte ich diesen Weg für einen wenigstens annähernd quantitativen. Jedoch wird man erst nach wiederholten Bestimmungen unter Anwendung von etwa 100 g eines Eiweisskörpers über die Quantität der Basen ein sicheres Urtheil erlangen.

Die aus den verschiedenen Eiweisskörpern, im Ganzen also aus 80 g, erhaltenen amorphen Silberniederschläge wurden vereinigt und in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das mit Salzsäure eingedampfte Filtrat krystallisirte zum Theil durch Alkohol und Aether aus. Da jedoch das Material zur Reinigung von anhaftenden Schmierern durch häufiges Umkrystallisiren zu gering war, wurde aus 500 g Eieralbumin die unlösliche Silberverbindung bereitet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des hieraus dargestellten Chlorhydrates erhielt ich schliesslich gleichmässige kurze Prismen, die aber erst, als sie aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Alkohol und Aether krystallisirt wurden, genaue Analysenwerthe lieferten. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Formel des Chlorhydrates:  $C_{11}H_{20}N_6O_6 \cdot 2HCl$ .

I.	0.2168 g Substanz gaben	0.1129 g Wasser u.	0.2556 g Kohlensäure.
II.	0.1190 » » »	21.6 ccm Stickstoff b.	18.5° Temperatur u. 758 mm Bar.
III.	0.2425 » » »	0.1735 g Chlorsilber.	
IV.	0.1734 » » »	0.1226 g Chlorsilber.	

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	32.59	32.15	—	—	— pCt.
H	5.44	5.79	—	—	— »
N	20.74	—	20.86	—	— »
Cl	17.53	—	—	17.68	17.49 »

Die Analysen der amorphen Silberabscheidungen, welche ich bei der Zersetzung des Conglutins erhalten hatte, stimmen auf die Formel  $C_{11}H_{17}N_6O_6Ag_3$ . Ob sie wirklich diese Verbindung darstellen oder aus einem Gemenge mehrerer bestehen, wird sich aus der bereits begonnenen näheren Untersuchung des wegen seines grossen Stickstoffgehaltes so interessanten Körpers ergeben.

Aus den 500 g Eieralbumin hatte ich 56 g analysenreines Chlorplatinat gewonnen. Dieses Material sollte dazu dienen, das Verhalten der das Platindoppelsalz bildenden Base gegen Barythydrat zu prüfen. Schon früher hatte ich ca. 3 g aus Conglutin dargestellten Platinsalzes durch Schwefelwasserstoff vom Platin befreit und die eingeeengte Lösung des Chlorhydrates mit concentrirter Barytlösung im schwerschmelzbaren Rohr auf 150° erhitzt. Ich hatte damals aus den Reactionsproducten ein Platinsalz in der angewandten Substanz annähernd äquimolecularen Mengen erhalten, dessen Formel sich von der des Ausgangsproductes um ein Minus von Aethylensäure unterschied.

I.	0.2018 g Substanz gaben	0.0714 g Platin.
II.	0.3253 » » »	0.0906 » Wasser u. 0.1574 g Kohlensäure.
III.	0.2308 » » »	9.8 ccm Stickstoff bei 17° Temperatur u. 750 mm Bar.

Ber. für $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2 HClPt. Cl_4$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	12.89	—	13.19	— pCt.
H	2.87	—	3.09	— »
N	5.01	—	—	4.86 »
Pt	35.36	35.38	—	— »

Ich konnte jedoch ausserdem keine Reactionsproducte nachweisen. Um über diesen Vorgang Klarheit zu gewinnen, zersetzte ich 18 g aus Albumin dargestelltes analysenreines Chlorplatinat mit Schwefelwasserstoff und erhitzte das nach Eindampfen der vom Schwefelplatin abfiltrirten Lösung erhaltene Chlorhydrat mit einer klaren starken Barytlösung 10 Stunden am Rückflusskühler in einer kohlenstofffreien Atmosphäre. Während des Siedens schied sich an den Wandungen der Retorte eine

körnige Verbindung ab, die sich als kieselaurer Baryt erwies. Weder Kohlensäure, noch Essigsäure, noch Oxalsäure oder Alkohol hatten sich gebildet. Nach Ausfällung des Baryts durch Schwefelsäure wurde ein Chlorhydrat erhalten, welches aus seiner Lösung in Salzsäure durch Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln krystallisirte. Die Analysen lieferten Werthe, welche den für das Chlorid  $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$  berechneten entsprechen.

- I. 0.2246 g Substanz gaben 0.1456 g Wasser u. 0.2688 g Kohlensäure.  
 II. 0.3115 » » » 35.0 ccm Stickstoff b.  $15.5^{\circ}$  Temperatur u.  
 756 mm Bar.  
 III. 0.2071 » » » 0.2679 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32.87	32.64	—	— pCt.
H	7.31	7.20	—	— »
N	12.79	—	13.06	— »
Cl	32.42	—	—	32.01 »

Dieses Chlorhydrat lieferte jedoch mit Platinchlorid, Alkohol und Aether wieder das Chlorplatinat  $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$ .

0.1268 g Substanz gaben 0.0415 g Pt.

	Ber.	Gefunden
Pt.	32.69	32.73 pCt.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass in dem Chlorplatinat  $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$  die Basis  $C_6H_{14}N_2O_2$  enthalten ist, welche in ihrem Platinsalz mit einem Molekül Alkohol krystallisirt; und zweitens, dass diese Base von starker Barytlösung bei Siedetemperatur nicht verändert wird. Dementsprechend lieferten 25 g Chlorplatinat nach Zersetzung mit Schwefelwasserstoff das Chlorhydrat, welches aus Salzsäure durch Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln krystallisirte und bei der Analyse der Formel  $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl$  entsprechende Werthe lieferte.

- I. 0.1911 g Substanz gaben 0.1251 g Wasser u. 0.2293 g Kohlensäure.  
 II. 0.2166 » » » 24.3 ccm Stickstoff b.  $11.5^{\circ}$  Temperatur u.  
 750 mm Bar.  
 III. 0.1982 » » » 0.2604 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	32.87	32.72	—	— pCt.
H	7.31	7.27	—	— »
N	12.79	—	13.17	— »
Cl	32.42	—	—	32.50 »

Aus diesem Chlorid wurde wieder das Chlorplatinat  $C_8H_{15}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + C_2H_5OH$  erhalten.

I. 0.2287 g Substanz gaben 0.0741 g Wasser u. 0.1328 g Kohlensäure.  
 II. 0.1982 » » » 0.0379 g Platin.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C	15.89	15.84	—	pCt.
H	3.64	3.51	—	»
Pt	32.69	—	32.36	»

Zum Nachweise des Krystallalkohols des Chlorplatinates wurde ca. 1 g der analysenreinen Platinverbindung über Schwefelsäure im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, in ca. 100 ccm Wasser gelöst und destillirt. Die ersten aufgegangenen zehn Cubikcentimeter gaben eine starke Jodoform-Reaction.

Ebenso wie mit Aethylalkohol krystallisirt das Platinsalz der Base  $C_6H_{14}N_2O_2$  mit Methylalkohol, wie folgende Analysen des aus reinem Methylalkohol krystallisirten Productes beweisen:

I. 0.2223 g Substanz gaben 0.0748 g Platin.  
 II. 0.2633 » » » 0.0733 » Wasser u. 0.1347 g Kohlensäure.  
 III. 0.1852 » » » 8.2 ccm Stickstoff bei 20° Temperatur u. 762 mm Bar.

Ber. für $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + CH_3OH$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	14.29	—	13.96	—	pCt.
H	3.08	—	3.09	—	»
N	4.76	—	—	5.08	»
Pt	33.58	33.64	—	—	»

Dass diese Base nach Erhitzen mit Barythydrat auf 150°, wie oben gezeigt worden ist, ein ohne Alkohol krystallisirendes Platinsalz liefert, hat seinen Grund zweifellos in der Umwandlung der Base in eine optisch isomere. Während die ursprüngliche Base in Salzsäure gelöst die Polarisationsebene stark nach rechts ablenkt, bewirkt sie nach Erhitzen mit Baryt auf 150° bei derselben Concentration nur eine kaum erkennbare Verdunklung des rechten Feldes im Halbschattenapparate. Dies Verhalten ist analog der von Schulze<sup>1)</sup> nachgewiesenen Verwandlung der optisch activen Amidosäuren durch Barythydrat in die optisch inactive Modification.

E. Fischer hat in seiner Inauguraldissertation über die Spaltungsproducte des Leims, welche er im Laboratorium des Herrn Professor Drechsel ausgeführt hat, mitgetheilt, dass er ebenfalls das Platinsalz  $C_8H_{22}N_2O_3Cl_6Pt$  erhalten hat und giebt auf Grund ausgeführter Analysen des Chlorhydrates als dessen Base einen Körper von der Formel  $C_8H_{20}N_2O_2$  an. Da an der Identität dieses Platinsalzes mit dem aus den verschiedenen Eiweisskörpern erhaltenen nicht zu zweifeln

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chemie IX, p. 63 u. 252.

ist, steht die Formel des Chlorhydrates im Widerspruch zu den von mir gewonnenen Resultaten. Das Bestreben des Chlorhydrates, ein Molekül Salzsäure zu verlieren, das ich aus den Analysen verschiedener nicht aus Salzsäure krystallisirter Fractionen erfahren habe, wodurch die Werthe für Kohlenstoff grösser, die für Chlor kleiner werden, ist jedenfalls der Grund zu den zufälliger Weise auf obige Formel stimmenden Analysenwerthen gewesen.

Leipzig, im Februar 1891.

Chemisches Laboratorium des physiologischen Institutes.

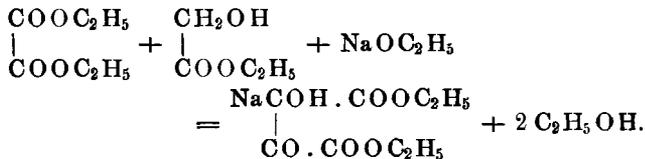
### 76. Wilhelm Wislicenus und Max Scheidt: Ueber den Aethoxyloxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Vor einiger Zeit bemühte sich der Eine von uns, aus dem Monobromoxalessigester durch die Einwirkung von Alkali die noch unbekannte Oxyoxalessigsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , darzustellen<sup>1)</sup>. In der That wurde eine Lösung erhalten, welche vorübergehend die erwartete Eigenschaft besass, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Die vor auszusehende Unbeständigkeit der gedachten Säure gegen Alkali machte es jedoch unmöglich, dieselbe zu isoliren.

Seitdem hat der Eine von uns versucht, den Ester dieser Säure auf einem anderen Wege zu gewinnen, nämlich durch die Einwirkung von Glycolsäureester auf Oxalester bei Gegenwart von Natriumäthylat. Die Reaction sollte nach folgender Gleichung verlaufen:



Man kann in der That auf diesem Wege einen öligen, allerdings nicht sehr beständigen Ester erhalten, dessen alkoholische Lösung mit Eisenchlorid die bekannte Rothfärbung der  $\beta$ -Ketonsäureester zeigt. Die Natriumverbindung dieses Esters scheidet sich aus dem Reactionsgemisch, wie es scheint, erst nach mehrmonatlichem Stehen krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2914.