

**358. E. Drechsel: Eine neue Reaction gewisser Xanthinkörper; vorläufige Mittheilung.**

(Eingegangen am 23. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Jahn.)

Wenn man die Lösung eines harnsauren Alkalis mit der Lösung eines Kupferoxydsalzes versetzt, so entsteht bekanntlich ein missfarbiger Niederschlag, der schnell zu weissem harnsaurem Kupferoxydul wird, welches durch Alkalien nicht zersetzt wird. Ich habe nun gefunden, dass auch die meisten Xanthinkörper, vor Allem Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, im Stande sind ähnliche Verbindungen zu geben, wenn man entweder ihre ammoniakalische Lösung mit einer eben solchen Lösung von Kupferchlorür versetzt, oder in ihrer alkalischen, mit Fehling'scher Flüssigkeit versetzten Lösung das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Kocht man eine solche Lösung und tröpfelt eine wässrige Dextroselösung hinzu, so fällt nicht rothes oder gelbes Kupferoxydul aus, sondern ein weisser flockiger Niederschlag, welcher die betreffende Kupferoxydulverbindung ist, und derselbe oder ein ganz ähnlicher Niederschlag entsteht schon in der Kälte auf Zusatz eines Hydroxylaminsalzes. Die Niederschläge ähneln sehr den Silberverbindungen der Xanthinkörper; an der Luft oxydiren sich dieselben nur langsam. Hr. stud. Paul Balke hat die nähere Untersuchung dieser Verbindungen übernommen und wird seinerzeit über die Resultate derselben berichten; Zweck dieser Zeilen ist nur, ihm dieses Arbeitsfeld zu sichern.

---

**359. E. Drechsel und Theodor Richard Krüger:  
Zur Kenntniss des Lysins.**

(Eingegangen am 23. Juli, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im vorigen Wintersemester haben wir eine Untersuchung über das Lysin  $C_6H_{14}N_2O_2$  begonnen, deren gemeinschaftliche Fortsetzung aber durch die Uebersiedlung des Einen von uns nach Bern unmöglich geworden ist; da wir indessen bereits einige nicht ganz uninteressante Resultate erhalten haben, so mögen dieselben trotz ihrer Unvollständigkeit im Folgenden kurz beschrieben werden.

Das Material für unsere Untersuchungen stammte aus Casein; ca. 60 g des schön krystallisirten Chloroplatinates,  $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot H_2PtCl_6 + C_2H_6O$ , wurden in Wasser gelöst, der Krystallalkohol verjagt (derselbe wurde im Destillat durch die Jodoformreaction nachgewiesen) dann das Platin durch Schwefelwasserstoff in der Siedehitze gefällt und das Filtrat eingedampft. So wurde das Lysindichlorhydrat,  $C_6H_{14}N_2O_2 \cdot 2 HCl$  erhalten, dessen wässrige Lösung stark sauer auf Lakmus und Congo reagirt. Dasselbe verliert beim Erhitzen auf  $130^{\circ}$  nur wenig an Gewicht. 0.7163 g hatten nach 14 Stunden bei  $120-130^{\circ}$  nur 0.0210 g = 2.9 pCt. Gewichtsverlust erlitten, so dass es also auf diesem Wege nicht gelingt, das Di- in das Monochlorhydrat umzuwandeln.

Da sich dieses Salz zu den weiter unten zu erwähnenden Versuchen nicht sehr geeignet erwies, so suchten wir daraus das freie Lysin abzuschneiden. Mit Silberoxyd ging dies nicht gut, weil sich viel von demselben auflöst; wir zogen es daher vor, das krystallisirte Dichlorhydrat mit der berechneten Menge conc. Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbade zu erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hatte und in dem rückständigen Syrup kein Chlor mehr nachweisbar war. Schwärzung findet dabei nicht statt, der farblose Syrup krystallisirt beim Erkalten in schönen strahligen Massen. Derselbe wurde in Wasser gelöst und die Lösung kochend heiss mit Barytwasser genau ausgefällt; darauf wurde vom Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft, wobei der Rückstand krystallisirte. Derselbe war jedoch kein reines Lysin, sondern ein kohlen-saures Salz desselben, da er mit Salzsäure stark aufbrauste. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Für die Formel:  $2 C_6H_{14}N_2O_2 + CO_2 = C_{13}H_{28}N_4O_6$ , berechnen sich folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>13</sub>	156	46.43	46.19	—	pCt.
H <sub>28</sub>	28	8.33	8.13	—	„
N <sub>4</sub>	56	16.67	—	16.83	„
O <sub>6</sub>	96	28.57	—	—	„
	336	100.00			

Die Zusammensetzung der Substanz entspricht sonach derjenigen des carbaminsauren Ammons:  $2 NH_3 + CO_2$  und der Körper ist vielleicht als lysincarbaminsaures Lysin:  $C_6H_{12}NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot H_3N \cdot C_6H_{12}NO_2$  aufzufassen. Wird derselbe im kohlen-säurefreien Luftstrom auf  $110^{\circ}$  erhitzt, so scheint er die Kohlensäure abzugeben.

0.2466 g verloren bei  $110^{\circ}$  0.0313 g = 12.69 pCt. an Gewicht (ber. 13.09 pCt. für Kohlensäure).

Die Leucine  $C_n H_{2n+1} NO_2$  stehen bekanntlich zu den Alkylaminen in einer einfachen Beziehung:  $C_n H_{2n+1} NO_2 = C_{n-1} H_{2n+1} N + CO_2 = C_m H_{2m+3} N + CO_2$ ; für das Lysin und seine Homologen würde die analog gebildete Gleichung lauten:

$C_n H_{2n+2} N_2 O_2 = C_{n-1} H_{2n+2} N_2 + CO_2 = C_m H_{2m+4} N_2 + CO_2$ ,  
 d. h. sie würden bei der Abspaltung von Kohlensäure Alkylendiamin liefern müssen, das Lysin speciell also Pentamethyldiamin  $C_5 H_{10} \cdot (NH_2)_2$  oder ein Isomeres desselben. Die Spaltung des Lysins zu bewirken, haben wir viele Versuche angestellt, allein ohne rechten Erfolg, d. h. es war uns bisher nicht möglich, eine glatte Zersetzung zu erzielen; das reine Lysin zersetzt sich beim Erhitzen für sich unter Bildung alkalischer Dämpfe, wobei sehr starke Bräunung eintritt und viel Kohle zurückbleibt, während doch das Leucin ziemlich glatt in Kohlensäure und Amylamin zerfällt. Wird reines Lysindichlorhydrat,  $C_6 H_{14} N_2 O_2 \cdot 2 HCl$ , für sich im Oelbade erhitzt, so schmilzt dasselbe bei  $217^\circ$  und zersetzt sich dann bei weiterem Erhitzen bis auf  $261^\circ$ , wobei Salmiak sublimirt, während Salzsäure, Wasser und Kohlenoxyd entweichen. Letzteres Gas wurde an seiner Brennbarkeit, sowie durch sein Verhalten gegen Palladiumchlorür und gegen Hämoglobin mit aller Sicherheit nachgewiesen. In anderen Versuchen wurde das Lysindichlorhydrat auf dem Wasserbade mit überschüssiger Kalkmilch zur Trockne verdampft und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt; in allen Fällen wurden basische Producte von eigenthümlichem, an Coniïn erinnernden Geruche erhalten, aber in zu geringer Menge, als dass es uns bis jetzt gelungen wäre, reine Producte daraus abzuscheiden. Bei einigen Versuchen wurde der wässrige Theil des Destillates mit Natronlauge und Chlorbenzoyl behandelt, und dabei eine verhältnissmässig grosse Menge eines Oeles erhalten, welches beim Stehen in der Kälte allmählich krystallisirte. Der Schmelzpunkt der öfters aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Substanz (dieselbe ist sehr leicht löslich darin) lag bei  $42.6^\circ$  (Mittel aus 2 Bestimmungen); sie enthielt nur eine geringe Menge Stickstoff (0.2—0.76 pCt. nach Kjeldahl bezw. Dumas bestimmt), und gab trotz aller auf die Reinigung verwandten Mühe und Sorgfalt bei der Analyse keine brauchbaren Zahlen. So gaben z. B. bei äusserst sorgfältigem Arbeiten 0.2809 g der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz 0.7313 g Kohlensäure = 0.1994 g Kohlenstoff = 70.98 pCt. Kohlenstoff, und 0.1068 g Wasser = 0.0119 g Wasserstoff = 4.23 pCt. Wasserstoff.

Aus diesen Werthen lässt sich keine einfache Formel ableiten. Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, oder beim Erhitzen im Wasserdampfstrom auf  $112$ — $120^\circ$  spaltet der Körper viel Benzöensäure ab, und gleichzeitig entsteht eine anscheinend basische Substanz, welche aus saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt wurde, aber

ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. In mancher Hinsicht ähnelt der Körper dem Benzoësäureanhydrid, allein dieses entsteht aus benzoësaurem Natron mit Chlorbenzoyl bei Gegenwart von Natronlauge nicht, während in den Versuchen mit dem Destillate des Lysins jene Substanz leicht und in ziemlich grosser Menge gebildet wurde. Vielleicht geben spätere Versuche, die nach Beschaffung neuen Materials angestellt werden sollen, über diese Verhältnisse den gewünschten Aufschluss.

Bern, den 20. Juli 1892.

### 360. Rudolf Cohn: Ueber das Auftreten acetylrter Verbindungen nach Darreichung von Aldehyden <sup>1)</sup>.

(Aus dem Universitätslaboratorium für med. Chemie zu Königsberg i/Pr.)

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Versuche, die Herr Prof. Jaffe und ich vor mehreren Jahren über das Verhalten des Furfurols im Thierkörper anstellten <sup>2)</sup>, führten zu dem Resultate, dass dasselbe sich der Hauptsache nach analog dem Benzaldehyd, resp. der Benzoësäure verhält, insofern es nämlich bei Säugethieren zum Theil als Brenzschleimsäure, zum bei weitem grösseren Theil jedoch unter Paarung dieser mit Glycocoll als Pyromykursäure, bei Hunden noch in Verbindung mit Harnstoff als pyromykursaurer Harnstoff, bei Vögeln <sup>3)</sup> unter Paarung mit Ornithin als Furfurornithursäure neben grossen Mengen freier Brenzschleimsäure ausgeschieden wird. Daneben hatten wir jedoch noch eine Synthese bei Kaninchen und Hunden entdeckt, die bisher im Thierkörper ganz ohne Analogie dastand: Das Furfurol tritt nämlich als solches mit Essigsäure unter Wasseraustritt zu der Furfuracrylsäure zusammen,  $C_4H_3O \cdot COH + CH_3 \cdot COOH = C_4H_3O \cdot CH : CH \cdot COOH + H_2O$ , die noch ihrerseits mit Glycocoll gepaart als Furfuracrylsäure den Organismus verlässt. Es entspricht diese Synthese bekanntlich derjenigen der zur Benzolreihe gehörigen Zimmtsäure, die nach der Perkin'schen Synthese aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron leicht erhalten werden kann.

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mittheilung erscheint demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2311.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3461.