

p-Cyanguajacol, $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$.

Salzsaures Amidogujacol, in verdünnter Salzsäure suspendirt, wird bei -5° diazotirt; der Verlauf der Reaction ist leider kein glatter, denn es findet starkes Schäumen statt. Die Diazolösung wird in eine Lösung von 1 Mol. Kupfercyanür gegossen und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Man extrahirt mit Aether und schüttelt den Aether mit Sodalösung aus; nach dem Ansäuern fällt das Cyanguajacol als gelbliches Pulver aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Weisse Nadeln, Schmp. $89-90^\circ$, von ziemlich starkem Vanillegeruch. Es erwies sich als identisch mit dem schon von Markus¹⁾ aus Vanillin resp. dem Aldoxim derselben erhaltenen Körper²⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$.

Procente: N 9.4.

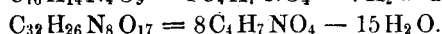
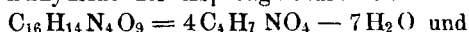
Gef. » » 9.8.

Mülhausen i/Els., Chemie-Schule.

438. Hugo Schiff: Ueber Polyaspartsäuren.

(Eingegangen am 12. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Durch längeres Erhitzen von salzsaurem Asparagin im Kohlensäurestrom (hat E. Schaal³⁾) zwei Verbindungen erhalten, welche er richtig als Anhydride der Asparaginsäure erkannt hat:



Ueber die Constitution dieser Verbindungen ist bis heute nichts bekannt.

Die Darstellung nach der Vorschrift Schaal's ist zeitraubend, und es bedarf grösster Vorsicht, um farblose Producte zu erhalten. Man erhält sie aber leicht, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man trockne Asparaginsäure etwa 20 Stunden lang im Flüssigkeitsbad auf $190^\circ-200^\circ$ erhitzt. Oberhalb 200° tritt schwache Gelbfärbung ein. Die Ausbeute beträgt gegen 75 pCt. der Asparaginsäure.

Wird das Rohproduct je zwei Mal mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, dann bleibt das Oktoanhydrid C_{32} ungelöst. Aus

¹⁾ Diese Berichte 24, 3654.

²⁾ Amidogujacol in das Diazimidogujacol überzuführen, gelang nicht; aus dem *p*-Amido-Brenzcatechinmethylenäther dagegen ist von Hrn. V. Majewski das entsprechende Diazoimid erhalten worden, worüber später Mittheilung erfolgen soll.

³⁾ E. Schaal, Ann. der Chem. 157, 26 (1871).

der kochend abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten allmählich das Tetrahydrid C_{16} als sehr feines Pulver ab und beim Eindampfen erhält man eine weitere kleinere Menge desselben. — Die stark concentrirte Flüssigkeit enthält noch zwei von Schaal nicht aufgefundene Verbindungen. Zunächst krystallisiren blumenkohlähliche Aggregate von



Die hiervon abgesaugte gelbliche Mutterlange, bis zum Syrup abgedampft, giebt noch etwas von dieser Tetrasäure neben sehr wenig



welche letztere aber in dieser Weise nicht ganz frei von Tetrasäure zu erhalten ist.

Bezüglich der beiden Anhydride, für welche ich die Bezeichnung Oktaspartid und Tetraspartid vorschlage, kann ich Schaal's Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen bestätigen, so namentlich, dass das Oktaspartid C_{32} lufttrocken noch $12H_2O$ enthält, die bei $110-120^\circ$ entweichen, und dass beide Verbindungen durch längeres Kochen mit Alkalien — wie ich beobachtet habe, auch durch kochende Salzsäure — in inactive Asparaginsäure gespalten werden können. Sie verbinden sich indessen nicht mit Säuren; sowohl die basische als auch die saure Function der Aminobernsteinsäure ist in diesen Anhydriden verschwunden.

Beide Aspartide lösen sich mit grösster Leichtigkeit auch in sehr verdünnten Lösungen von kaustischen Alkalien oder von Ammoniak, aber sie können daraus durch Säuren nicht mehr abgeschieden werden. Die Lösungen enthalten die in Wasser sehr löslichen Salze der Polyaspartsäuren.

Oktaspartsäure.

Bei der Bestimmung der Sättigungscapacität mittelst $\frac{1}{10}$ -Normalkali und Phenolphtaleïn wurden zur Lösung von 1 Mol. Oktaspartid 3 Mol. KOH verbraucht. Das durch Weingeist aus seiner concentrirten Lösung abgeschiedene Oktokaliumsalz, $C_{32}H_{34}K_8N_8O_{25} + aq$, erstarrt erst bei mehrmaligem Behandeln mit frischem Weingeist. Erwärmt man vor dem Füllen mit Essigsäure, so besteht die ausgeschiedene Masse im Wesentlichen aus Monokaliumsalz, $C_{32}H_{41}KN_8O_{25}$. Die freie Säure kann in dieser Weise nicht erhalten werden.

Der Stickstoffgehalt eines durch dreimaliges Eindunsten mit wässrigem Ammoniak dargestellten gelben Ammoniaksalzes entsprach der Formel $C_{32}H_{34}(NH_4)_3N_8O_{25}$. Oktaspartid absorbt in der Wärme langsam trocknes Ammoniak und entzieht dasselbe auch seiner absolut alkoholischen Lösung, und es bilden sich in Wasser leicht lösliche Verbindungen. Es sollte hierbei Oktoasparagin ent-

stehen; bis jetzt wurde aber kein zur Analyse geeignetes Product erhalten.

Versetzt man eine Lösung des Oktokaliumsalzes mit verdünnter Kupfersulfatlösung, so erhält man blaue krystallinische Flocken, welche im lufttrocknen Zustand vollständig analysirt, die Zusammensetzung



zeigen und die $12H_2O$ bei 110° vollständig abgeben.

Wird das in der geringstmöglichen Menge von Ammoniak gelöste Oktaspartid mit Silbernitrat gefällt, dann erhält man ein an der Luft sich nur wenig färbendes Silbersalz, in welchem, bei 100° getrocknet, 33.2 pCt Ag gefunden wurde. Guareschi¹⁾ hat, bei vergeblichen Versuchen Salze der Polyaspartide darzustellen, in einem solchen Silbersalz 33.8 pCt. Ag gefunden. Es liegt hier ein Tetrasilbersalz $C_{32}H_{30}Ag_4N_8O_{21}$ (berechnet 33.4 pCt. Ag) mit noch vier nicht salificirbaren Anhydridgruppen vor (siehe weiter unten). Wird in der That dieses Silbersalz weiter mit Ammoniak behandelt und nach Zusatz von etwas Silbernitrat, durch verdünnte Essigsäure wieder ausgefällt, so erhält man ein an der Luft sich bräunendes flockiges Silbersalz, welches in der Luftleere getrocknet, 39.5 pCt. Ag enthielt, während sich für ein Hexasilbersalz 41 pCt. Ag berechnen. Es war also noch ein an Silber ärmeres Salz beigemengt. — Schon die Darstellung des Ammoniaksalzes lehrt, dass Ammoniak die Polyaspartide nur allmählich in Ammoniumpolyaspartate überführt.

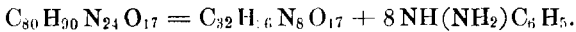
Das in Wasser suspendirte Kupfersalz giebt, bei Zersetzung durch Schwefelwasserstoff, eine stark saure Flüssigkeit, welche beim Eindunsten eine gelbliche, durchsichtige, nicht in Alkohol lösliche Glasmasse hinterlässt. In anderer Form konnte die Oktaspartsäure bis jetzt nicht erhalten werden. Es wurde daraus wieder das Kalium- und das Kupfersalz erhalten, und sie geht bei 190° — 200° quantitativ in Oktaspartid über. Beim Kochen dieses letzteren mit Wasser geht es, bei seiner sehr geringen Löslichkeit, nur äusserst langsam in Oktaspartsäure über. Im geschlossenen Rohr bei 130° tritt schnellere Lösung ein, aber es entsteht dann viel inactive Asparaginsäure.

In wässrigen Alkalinitriten löst sich Oktaspartsäure leicht schon in der Kälte, das Oktaspartid bei schwacher Erwärmung, unter reichlicher Entwicklung von Stickstoff. Hierbei sollte schliesslich Polyäpfelsäure erhalten werden. Auch diese Reaction hat bis jetzt nicht zu analysenreinen Producten geführt.

¹⁾ J. Guareschi, Gazz. chim. it. 1876. 390.

Oktaspartophenylhydrazid.

Wird Oktaspartid allmählich in auf etwa 150—160° erwärmtes überschüssiges Phenylhydrazin unter Umschütteln eingetragen, so erhält man eine rothe dickflüssige Lösung, ohne dass sich Wasserdampf oder Ammoniak entwickelte. Durch Ausziehen mit Alkohol erhält man ein darin in der Kälte nicht lösliches gelbes Krystallpulver. Auch in kochendem Alkohol ist es nur mässig löslich und wird daraus etwas heller gefärbt erhalten; färbt sich aber an der Luft bald wieder dunkler. Die Analyse erweist es als directe Verbindung von Oktaspartid mit 8 Mol. Phenylhydrazin:



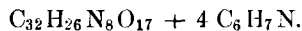
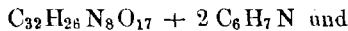
Die Verbindung bräunt sich im Schmelzröhrchen oberhalb 190° und zersetzt sich bei 200—205° unter nur theilweiser Schmelzung. — Mit Kali befeuchtet färbt sie sich roth und löst sich zum Theil mit gleicher Farbe. Mit Salzsäure färben sich nur die Stückchen roth. Die auch sehr verdünnte Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich mit Spuren von Salpetersäure tief scharlachroth¹⁾. Mit Kalihydrat und wenig Kupfersulfat beobachtet man zuerst eine schwachviolette Färbung, aber sogleich erfolgt Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul und man bemerkt Geruch nach Phenylhydrazin.

Beim Auflösen von Oktaspartid in einer Lösung von Hydroxylamin in verdünntem Weingeist (Hydroxylaminchlorhydrat und nicht überschüssiges Kalihydrat) bilden sich nur, in Wasser sehr lösliche, Oktaspartate des Hydroxylamins.

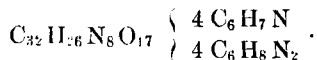
Oktaspartanilide.

Oktaspartid vereinigt sich direct auch mit Anilin, wenn man es damit erhitzt, und je nach der Dauer der Einwirkung bilden sich verschiedene Producte.

Zunächst entwickelt sich kein Ammoniak und man erhält Verbindungen von Oktaspartid mit Anilin. Analysirt wurden Verbindungen:



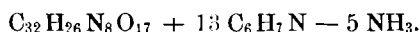
In letztere können dann noch 4 Mol. Phenylhydrazin eingeführt werden zu



¹⁾ Nicht zu verdünnte Eiweisslösungen geben mit Phenylhydrazin allmählich sich abscheidende gelbe Flocken, welche sich mit Salzsäure oder Kali tief roth färben, aber sie geben nicht die Reaction mit Salpetersäure. Das Phenylhydrazid des Biurets (Skinner u. Ruhemann, Ber. 20, 3372) giebt ebenfalls Rothfärbung mit Kali.

Die Anilide mit weniger, als 8 Mol. Anilin lösen sich in Alkalien zu Salzen der entsprechenden Oktaspartanilidsäuren, welche mit Kupfersulfat die Kupfersalze als Analysenmaterial ergeben.

Wird die Lösung des Oktaspartids in Anilin bis zu 30 Stunden gekocht, dann tritt auch reichlich Ammoniak aus, die Lösung färbt sich tiefbraun und liefert in Alkohol immer mehr lösliche Verbindungen, welche sich aus dieser Lösung durch Wasserzusatz als gelbe Krystallflocken abscheiden und in gleicher Weise weiter gereinigt werden. Die analysirte Verbindung war wahrscheinlich noch ein Gemenge der beiden Anilide:



Die Trennung und Reinigung dieser Verbindungen ist schwierig, und dieser Theil der Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. In das Endproduct sollten 16 Mol. Anilin, unter Austritt von 8 NH_3 , eingeführt werden können.

Tetraspartsäure.

Die Umwandlung der Asparaginsäure in Polyaspartide beginnt bei etwa 130°. Je nach Dauer der Erhitzung und Temperatur — bei längerer Dauer und höherer Temperatur weniger — enthält das Rohproduct zwischen 12 und 20 pCt. Tetraspartid, wovon etwa die Hälfte beim Auskochen mit Wasser in Tetraspartsäure übergeht. Das feinpulvrige, schwer filtrirbare Tetraspartid backt im feuchten Zustande schon unterhalb 100° zu Stückchen zusammen und wird in dieser Form am besten gesammelt und von dem auch in kochendem Wasser kaum löslichen Oktaspartid getrennt.

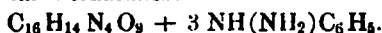
Die aus wenig Wasser umkrystallisirte Tetraspartsäure bildet farblose kugelige Aggregate kleiner Nadeln; sie ist luftbeständig, weniger in Wasser löslich, als die Oktaspartsäure, unlöslich in Alkohol. Im Allgemeinen verhält sie sich wie Oktaspartsäure, ist aber eine schwächere Säure, als diese. Die Derivate beider Säuren werden in ganz gleicher Weise erhalten.

Tetraspartid verbraucht in gelinder Wärme zur Lösung und Neutralisirung nur 3 Mol. KOH und das vierte Molekül erst bei kurzem Kochen, während Tetraspartsäure in gelinder Wärme sogleich 4 Mol. in Anspruch nimmt. Das aus dieser Lösung durch Kupfersulfat gefällte blaue pulvrige Kupfersulfat entspricht bei 100° getrocknet der Formel $C_{16}H_{18}Cu_2N_4O_{13}$.

Schaal hat aus Tetraspartid ein Silbersalz mit 17.9 pCt. Ag erhalten. Es entspricht nahezu: $C_{16}H_{21}AgN_4O_{13}$.

Guareschi hat unter anscheinend gleichen Bedingungen zwei Silbersalze mit 31.2 pCt. und 38.1—38.5 pCt. Ag erhalten. Das erstere entspricht gut: $C_{16}H_{20}Ag_2N_4O_{13}$; der höhere Silbergehalt scheint einer noch mit dem vorhergehenden Salz gemengten Verbindung $C_{16}H_{19}Ag_2N_4O_{13}$ (ber. 40.5 pCt. Ag) anzugehören.

Zur Lösung in Phenylhydrazin darf Tetraspartid stets nur in kleineren Partien eingetragen werden; die Lösung erfolgt weniger leicht, als beim Oktaspartid und erfordert grössere Vorsicht, weil auch hier das Tetraspartid leicht harzig zusammenballt und den Wänden anhängt. Reinigung, Aussehen und Verhalten der Verbindung sind dieselben wie diejenigen des Oktoderivates; aber sie enthält die Constituenten nur im Verhältniss:



Dieselbe Verbindung bildet sich, mit noch etwas Phenylhydrazinsalz der Tetraspartsäure gemengt, wenn man die wässrige, nicht zu verdünnte Lösung der Tetraspartsäure mit der Base sättigt, bei 100° eindunstet und austrocknet und den Rückstand aus Alkohol krystallisiert, worin die Verbindung übrigens löslicher ist, als das Oktophenylhydrazid der Oktaspartsäure.

Tetraspartid absorbiert trocknes Ammoniak und es verbindet sich direct mit Anilin, aber diese Reactionen sind bis jetzt nicht näher studirt worden.

Constitution der Polyaspartsäuren.

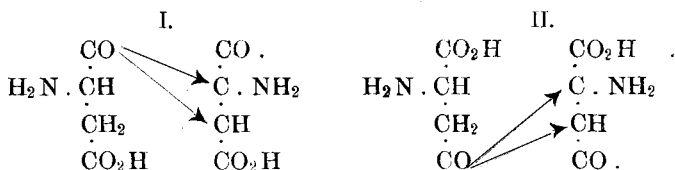
Die im Vorbergehenden kurz charakterisirten Verbindungen sollen später, nach weiterer Förderung dieser Untersuchung, an anderem Orte ausführlicher beschrieben und die betreffenden analytischen Befunde mitgetheilt werden. Zur Discussion der Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen werden die gegebenen Notizen vorerst genügen.

Es ist von vornherein auszuschliessen, dass die Asparaginsäurereste in den Polyaspartsäuren, nach Art der normalen Säureanhydride, mittels Bindeglieder $(CO.O.CO)$ aneinander gereiht seien. Es würde dann nur in den beiden endständigen Säureresten je ein Carboxyl frei bleiben, und alle Polyaspartsäuren müssten zweibasisch sein. Dies ist aber nicht der Fall; für n verkettete Asparaginsäurereste ist die entstehende Polyaspartsäure n -basisch¹⁾. Auch wären solche

¹⁾ In der That enthalten sie noch $n + 1$ CO_2H , aber das in dem endständigen Säurerest befindliche CO_2H ist mit dem daran gebundenen $(C.NH_2)$ gleichsam salzartig vereinigt und ertheilt der Verbindung keinerlei Säurefunction. Besonders in dieser Richtung angestellte Versuche lehren, dass Asparaginsäure zur Neutralisation nur ein Mol. KOH verbraucht. Wird Tetraspartsäure mit überschüssigem Normalkali mehrere Stunden im Rückflusskühler gekocht und dadurch völlig in Asparaginsäure gespalten, so ergibt sich, beim Zurücktitriren mit Normalsäure, doch nur ein Verbrauch von 4 Mol. KOH, wie für die unzersetzte Tetraspartsäure.

normale Anhydride gegen kaustische Alkalien weniger resistent und würden sich leichter zu Asparaginsäure aufspalten.

Bei der Verkettung ist also nur ein Carboxyl eines jeden Säurerestes betheiligt und dieses Carboxyl giebt sein Hydroxyl zur Wasserbildung an eine der beiden mittelständigen Gruppen $(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2)$ der Asparaginsäure ab. Da nun die Asparaginsäure zwei verschieden functionirende Carboxyle enthält, so wären, wie in den folgenden zwei Schemata angedeutet:



vier Arten der Verkettung von n Mol. Asparaginsäure zu einer n -basischen Polyaspartsäure möglich. Die beiden Verkettungen des Schema II sind ausgeschlossen, weil sie, aus dem in der Fussnote angegebenen Grunde, nicht zu eigentlichen Säuren führen würden. Ein entscheidendes Moment ergibt sich aber aus der Betrachtung der direct mit dem verkettenden $\cdot\text{CO}\cdot$ verbundenen Gruppen. Diese sind:



E. Grimaux¹⁾ hat 1882 die bisher nicht erklärbare Thatsache gefunden, dass die Schaal'schen Aspartide, in Kali gelöst und mit wenig Kupfersulfat versetzt, eine intensive, sogenannte »Biuretreaction« geben. Da nach dem vorstehend Mitgetheilten die Polyaspartide mit Kali die Salze der entsprechenden Asparatsäuren geben, so kommt die Biuretreaction diesen letzteren zu.

Durch früher mitgetheilte Untersuchungen über die Natur der Biuretreaction²⁾ wurde festgestellt, dass Diamide, in welchen die beiden NH_2 an Kohlenstoff gebunden sind, nur dann die Reaction geben, wenn die beiden die NH_2 -Gruppe tragenden Kohlenstoffatome entweder direct unter sich (Oxamid), oder durch NH (Biuret), oder durch CH_2 (Malonamid) oder durch die Substitutionsproducte der beiden letzten Gruppen verbunden sind. Bei den Polyaspartsäuren handelt es sich um drei verkettete Kohlenstoffatome, also um den Malonamidtypus. Von den oben gegebenen vier Verkettungsweisen zeigen die beiden

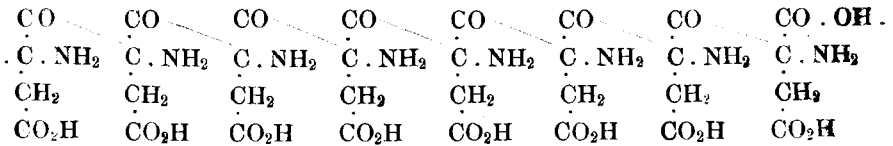
¹⁾ E. Grimaux, Bull. soc. chim. 38, 68.

²⁾ H. Schiff, diese Berichte 29, 298. Eine ausführlichere Darstellung erscheint demnächst in den Ann. der Chem.

Formen II keine solche Gruppierung; sie sind also a fortiori ausgeschlossen. Von den zwei Formen I enthält nur die erste Gruppierung

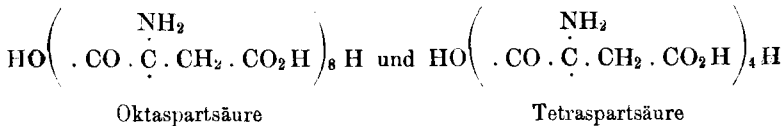


während für die drei äusseren Formen diese Reaction nicht zu erwarten ist. Die entwickelten Schlüsse führen also, unter Ausschluss anderer Formeln, für die Oktaspartsäure zur Constitutionsformel:



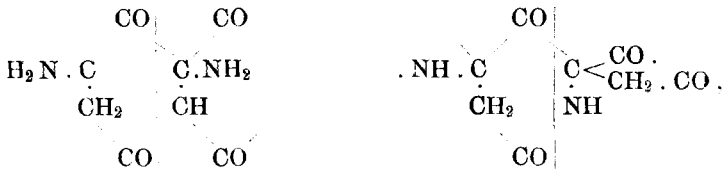
und in gleicher Weise zur Constitution der Tetraspartsäure.

Für das Nachfolgende sollen diese beiden Formeln einfach



geschrieben werden, worin sich die Bedeutung von HO und von H aus der völlig entwickelten Formel ergibt.

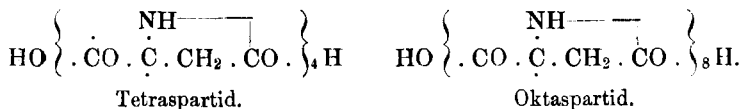
Was nun die Constitution der Polyaspartide betrifft, so bietet sich zunächst die Annahme, dass auch das zweite Carboxyl zur Wasserbildung in eines der Mittelglieder — $\text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NH}_2$ — des nächststehenden Asparaginsäurerestes eingreife. In diesem Falle müssten sich aber cyclische Verbindungen bilden,



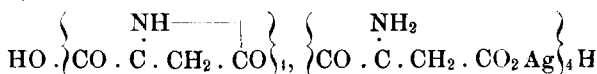
von welchen die letztere von einem Diketohydropyridin abzuleiten wäre. Die Eigenschaften der Aspartide lassen aber derartige Verkettungen auch nicht im Entferntesten annehmbar erscheinen. Griffe des Carboxyl in die CH_2 -Gruppe desselben oder des nächststehenden Säurerestes ein, dann wären in den Aspartiden als einzige active Functionen nur noch die Amingruppen vorhanden, und bei ihrer grossen Anzahl müssten die Polyaspartide die Eigenschaften starker Basen haben. Dies ist aber nicht der Fall; es ist bereits oben erwähnt

worden, dass in den Polyaspartiden die schwach basische Function der Asparaginsäure völlig verschwunden ist¹⁾.

Es bleibt also nur noch der Eingriff der Carboxyle in die NH_2 -Gruppen desselben Säurerestes, in der Art wie die Bildung innerer Anhydride bei Aminsäuren öfters normal vor sich geht. Den Polyaspartiden kommen demnach folgende Constitutionsformeln zu:

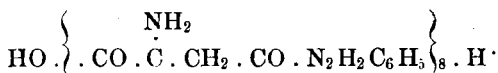


Das eben erwähnte, noch anhydridische Tetrasilbersalz mit 33.4 pCt. Ag ist als

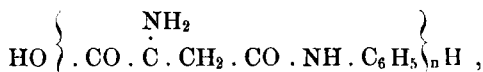


zu betrachten. Bei weiterer Behandlung mit Ammoniak werden noch mehr Aspartidgruppen der Salification zugänglich.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich die einzelnen, Asparaginsäurereste verbindenden CO-Gruppen nicht ketonartig; es öffnet sich vielmehr die Anhydridbindung und bildet durch directe Addition das Oktophenylhydrazid der Oktaspartsäure,

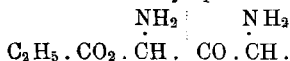


Es ist in der That ein Oktoaniloktasparagin. In gleicher Weise entstehen die Polyanilide der Polyaspartsäuren, Polyphenylasparagine,



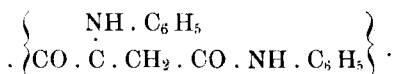
wenn sich mit n Säureresten n Mol. Anilin direct vereinigen. Die Verbindungen, welche aus den n -Aspartiden durch Einwirkung von n mehr,

¹⁾ Ein solcher Fall scheint in der stark basischen, hochschmelzenden, stickstoffreichen Verbindung vorzuliegen, welche Th. Curtius (diese Berichte 16, 735, 1883) bei spontaner Zersetzung von feuchtem Glycocoläther erhalten hat und über deren Zusammensetzung bis heute nichts mitgetheilt wurde. Sie giebt starke Biuretreaction. Wenn mehrere Moleküle des Aethers, unter Austritt von Alkohol, sich wie die Polyaspartsäuren zu



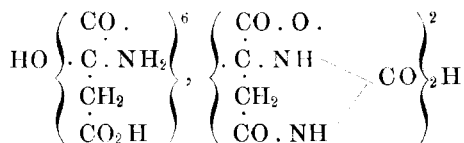
verketteten, dann muss eine stark basische Verbindung entstehen, welche durch die dem Malonamidtypus angehörigen Gruppen $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$ zur Biuretreaction befähigt ist.

als n Mol. Anilin, unter Ammoniakentwicklung, entstehen, enthalten Dianilgruppen:



Auf ein Molekül Oktaspartid können also bis zu 16 Molekülen Anilin, unter Austritt von nur 8 NH_3 , verbraucht werden.

Grimaux (l. c.) hat beim Schmelzen von Oktaspartid mit überschüssigem Harnstoff eine colloide Verbindung erhalten, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{O}_{25}$ führte. Es ist offenbar eine Oktaspartsäure, welche zwei Aspartureidgruppen enthält:



Die Aufspaltung der 6 Aspartidgruppen zu Aspartsäuregruppen erfolgt, bei Gegenwart von Wasser, durch das bei der Zersetzung von Harnstoff auftretende Ammoniak. Das entstandene Ammoniaksalz wurde durch Essigsäure zersetzt.

An vorstehende Mittheilung knüpfen sich mannigfache Fragen, welche für eine mehr auf chemisch Verwerthbares bedachte, physiologische Chemie nicht ohne Interesse sein können. Bekanntlich wird bei der künstlichen Zersetzung von Eiweisskörpern eine reichliche Menge von Asparaginsäure erhalten. Entspricht dieselbe etwa complicirten organischen Derivaten von Polyaspartsäuren? Wird beim Eiweissumsatz in den Keimpflanzen gebildetes, aber nicht frei auftretendes Ammoniak von Polyaspartsäuren gebunden und ist dies vielleicht die Quelle des für das Pflanzenleben so wichtigen Asparagins? Oder wird Asparagin, vermittelt Polyaspartsäure-Derivaten als Zwischengliedern, weiter zur Pflanzenernährung verwerthet? Können, nach einer oben gegebenen Andeutung, Polyaspartderivate im Organismus in cyclische Verbindungen, zumal im Pyridinkörper, übergehen oder umgekehrt? Sind Polyaspartderivate bei der sogen. Biuretreaction des Eiweisses betheiligt und in welchem Maasse? Wie ist in dieser Beziehung das Verhältniss zwischen Eiweiss und dem daraus entstehenden Pepton aufzufassen, welches nur noch eine schwache Biuretreaction giebt? Kann die Peptonisirung des Eiweisses, bei welcher die Physiologen stufenweise Uebergangsglieder als individualisirt betrachten, bezüglich der Intensität der Biuretreaction und der Bildung von Asparaginsäure bei der Zersetzung, auch gradweise verfolgt werden?

Nach früher mitgetheilten Versuchen über Desamidirung des Eiweisses¹⁾ verschwindet die Biuretreaction desselben bereits bei Elimination von $\frac{1}{16}$ des Gesamtstickstoffes, welche Menge nach der einfachsten Lieberkühn'schen Formel mit C_{72} etwa einem Atom Stickstoff entspricht. Hieraus kann geschlossen werden, dass Polyaspartderivate nur durch einen kleinen Antheil ihrer Amingruppe bei der Biuretreaction betheiligt sein können. Der grösste Theil dieser Gruppen muss entweder mit anderen organischen Complexen verbunden sein, oder sie müssen einen Theil des Wasserstoffes durch andere Complexe substituirt enthalten, oder aber es sind bei der intensiven Biuretreaction des Eiweisses noch andere Verbindungen betheiligt, welche den für den Eintritt dieser Reaction aufgefundenen Bedingungen entsprechen. Diese und andere, an Vorstehendes sich anknüpfende Fragen können vorerst hier nur gestellt werden. Ihre Lösung bleibt einer nur sehr allmählich heranreifenden Möglichkeit einer Discussion der chemischen Constitution der Eiweisskörper vorbehalten.

Den HHrn. Dr. U. Monsacchi und G. Marzichi, deren Mitarbeit ich mich namentlich bezüglich des analytischen Materials zu erfreuen hatte, bringe ich hier meinen warmen Dank entgegen.

Florenz, Universitätslaboratorium.

439. H. v. Pechmann: Glyoxalosazon aus Formaldehyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. October.)

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Formaldehyd ist zuerst von Wellington und Tollens²⁾ studirt worden. Sie erhielten nicht das einfache Methylenphenylhydrazin, sondern ein Product von complicirter Zusammensetzung, welches wohl überhaupt kein unmittelbares Formaldehydderivat ist. Das einfache Phenylhydrazon des Formaldehyds will kürzlich Walker³⁾ dargestellt haben, ausserdem erhielt derselbe noch drei andere Producte, sodass bisher nicht weniger, als fünf Verbindungen aus Phenylhydrazin und Formaldehyd gewonnen worden sind, deren definitive Aufklärung zweifellos von grossem Interesse wäre.

Durch anderweitige Beobachtungen (siehe die nächste Mittheilung) veranlasst, diese Versuche zu wiederholen, fand ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. A. Nold ein neues, also sechstes Product, welches sich

¹⁾ H. Schiff, Desamidoalbumin. Diese Berichte **29**, 1354.

²⁾ Diese Berichte **18**, 3300.

³⁾ Chem. Soc. Journ. **69**, 1280; diese Berichte **29**, R. 777.