

## Über die Reaction, welche Guanin mit Salpetersäure und Kali gibt.

Von Ernst v. Brücke,

*wirklichem Mitgliede der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1886.)

Es ist bekannt, dass Guanin mit Salpetersäure abgedampft einen gelben Rückstand giebt, der sich in Kalilauge mit goldgelber bis gelbrother Farbe löst. Es ist ferner bekannt, dass die so erhaltene Lösung, in einer Porzellanschale erwärmt und zur Trockene verdampft, einen erst purpurrothen, dann violetten Beleg giebt.

Man war eine Zeit lang der Meinung, dass diese Reaction, welche auch dem Xanthin zukommt, beim Guanin schwerer als bei diesem eintrete, bis die Erfahrungen von W. Kühne (Lehrbuch der physiologischen Chemie, Leipzig 1868, S. 417; ferner 1880 W. Kühne und H. Sewall in den Untersuchungen des Heidelberger physiologischen Instituts III. 225, 1880) und von Salkowski (1870, Virchow's Archiv, L. 186) das Gegentheil bezeugten. Ich will mich hier mit dem äusserlichen Verlaufe der Reaction als solcher und mit deren Endproducte beschäftigen.

Ich stelle dieselbe immer so an, dass ich das Guanin mit käuflicher concentrirter Salpetersäure, der noch etwas Wasser, etwa bis zur Hälfte, zugesetzt ist, auf dem Wasserbade bis zur völligen Trockenheit abdampfe. Es bleibt ein canaringelber Rückstand, der in kaltem Wasser aufquillt, aber sich wenig darin löst, mehr in warmem. Sollte der Rückstand farblos sein oder in der Mitte einen farblosen Fleck zeigen, so ist das Abdampfen mit stärkerer Salpetersäure zu wiederholen. Ich füge jetzt tropfenweise Kalilösung hinzu bis sich das ganze zu einer je nach der Concentration goldgelben bis tief gelbrothen Flüssigkeit aufgelöst hat. Wenn die Farbe sich nicht mehr vertieft, höre ich auf Kali hinzuzusetzen.

Von dieser Flüssigkeit verdampfe ich nun eine kleine Quantität in einer Porzellanschale unter fleissigem Drehen und Schwenken über freiem Feuer bis zur Trockenheit. Ich erhalte nach Massgabe des Eintrocknens rothen, purpurfarbenen und blauen Beleg. Schon Kühne und Sewall sprechen (l. c.) von fast blauem Purpur. Ich kann versichern, dass bei der eben beschriebenen Art, den Versuch anzustellen, reines, tiefes Indigoblau erscheint.

Von Xanthin, das von Merck in Darmstadt bezogen, aber nicht näher untersucht war, habe ich dieselbe Farbe in gleicher Schönheit erhalten, in beiden Fällen war sie aber nicht stabil.

Sobald man die Schale vom Feuer entfernte, ging die Farbe wieder in Purpur und später in Rothgelb über, beziehungsweise in Gelb, und doch ist es nicht etwa sogenannter Metachromatismus, mit dem man es hier zu thun hat, sondern die Erscheinung beruht, wie ich sogleich zeigen werde, darauf, dass Wasser vertrieben und wieder aufgenommen wird.

Auf dem Wasserbade erscheint das Blau, wenn die Schale direct vom siedenden Wasser bespült wird, aber unsicher und flüchtig. Das Schwefelsäurebad zeigt, dass in trockener Atmosphäre die Wandlung schon bei einer Temperatur unter 100° Celsius vor sich geht. In einer Schale, die auf Schwefelsäure schwamm, vollzog sich der Farbenwechsel, während das in der Schwefelsäure befindliche Thermometer von 95° auf 100° C. stieg. Er konnte sogar erzielt werden, wenn die Temperatur bei etwa 96° möglichst constant gehalten wurde. Durch blosses Austrocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe konnte ich ihn nicht hervorrufen.

Um eine weniger hygroskopische Substanz zu haben, setzte ich statt des Kalis zu dem mit Wasser übergossenen gelben Rückstande Barytwasser und verfuhr nach der früher beschriebenen Weise, wobei sich zuerst die rothen Flocken lösten, welche auf Zusatz des Barytwassers entstanden waren, und dann beim Eintrocknen über der Flamme der Farbenwechsel eintrat, der bis zum Erscheinen des Indigoblau verfolgt werden konnte.

Nach dem Entfernen von der Flamme ging zwar die so erzeugte Farbe auch zurück, aber sehr viel langsamer als bei der Anwendung von Kali und auch nicht so vollständig. Die Schale

blieb lange purpurroth und wurde dann fleischroth, endlich nach einer Reihe von Tagen fleckweise chamoisgelb. Die Farben waren weniger glänzend als beim Kali wegen der trüben Schicht von kohlensaurem Baryt, die sich darüber lagerte. Grosser Überschuss von Baryt ist wie der von Kali zu vermeiden, weil sonst bei Überschreiten der nöthigen Temperatur die gefärbte Verbindung sehr leicht zerstört wird.

Es handelte sich jetzt darum, das Blau bei gewöhnlicher Zimmertemperatur zu conserviren.

Ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von der Dicke eines Verbrennungsrohres füllte ich theilweise mit geschmolzenem Chlorcalcium, fixirte dies mittelst einer möglichst geringen Menge von Glaswolle und schob dann in die in einem Halter horizontal fixirte Röhre ein Porzellanschiffchen hinein, in welchem sich einige Tropfen des mit Barytwasser versetzten Nitroguaninrückstandes befanden, und liess wieder Chlorcalcium bis nahe zum Ende der Röhre folgen. Dann erhitzte ich die Röhre an der Stelle, wo sich das Schiffchen befand, bis alles Wasser aus demselben entwichen war, und die blaue Farbe sich eingestellt hatte. Dann schloss ich das offene Ende der Röhre mittelst eines Korkstöpsels und bedeckte denselben mit Siegelack.

Die Farbe hielt sich durch eine Reihe von Tagen unverändert. Dann zog ich den Stöpsel heraus, so dass Luft von aussen hinzutreten konnte, aber nicht ohne das Chlorcalcium zu passiren.

Auch jetzt noch erhielt sich die Farbe. Als ich aber dann nach einigen Tagen das Chlorcalcium bis zum Schiffchen herausräumte und letzteres herauszog, so ging das Blau allmählig in Violett, dann in Purpur und endlich in Fleischroth und Chamoisgelb über.

Es existiren also sicher zwei Verbindungen, die sich in ihrer Zusammensetzung nur durch den Wassergehalt unterscheiden, die eine mit dem grössten Wassergehalt, gelbroth, die andere mit dem geringsten Wassergehalt, beziehungsweise wasserfrei, indigoblau.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dazwischen noch eine dritte, purpurrothe, existirt, aber ihre Existenz ist nicht in gleicher Weise sicher gestellt. Gelbroth und Indigoblau sind keine

Complementärfarben, sondern geben, in verschiedenen Verhältnissen gemischt Violett und Purpur als Zwischenfarben, und so könnte auch die Purpurfarbe von einem Gemenge herrühren, wie ich dies von Violett nach der ganzen Art seines Auftretens durchaus nicht bezweifle.

Da sich sowohl der aus Guanin als der aus Xanthin erhaltene Nitrokörper, wenn auch nicht ohne Verlust, waschen lässt, da sich ferner bei der Anwendung von Kali aus der mehrerwähnten gelben Flüssigkeit nach längerem Stehen Büschel von intensiv gefärbten mikroskopischen Krystallen absetzen und mit Baryt eine relativ schwerlösliche Verbindung erhalten wird, so kann die Zusammensetzung des gelbrothen Körpers sicher ermittelt und die schon von Strecker angenommene Identität der aus dem Xanthin und aus dem Guanin erhaltenen Körper erhärtet werden. Darnach wird sich dann auch die Zusammensetzung des blauen Körpers bestimmen lassen. Es ist dies aber nicht mehr die Arbeit des Physiologen, sondern die des Chemikers von Fach.

Bemerken will ich nur noch, dass das Blau wie das Gelbroth Absorptionsfarbe ist, nicht etwa auf einer Interferenzerscheinung beruht. Bei dicker Schicht wird es sehr dunkel, fast schwarz, und in dünner Schicht auf Glas erzeugt, gibt die Verbindung in dem durchfallenden Lichte eines hellen Hintergrundes dasselbe Blau wie auf Porzellan.

---