ähnliche Rothfärbung wie das Adenin und wie sie nach Kossel¹⁾ auch dem Hypoxanthin zukommt.

Ganz analog dem Letzteren verhielt sich das 2-Oxypurin gegen Barytwasser. Zunächst löst sich der Körper darin auf; aus der concentrirten Lösung scheidet sich aber sofort, aus der verdünnten langsam das Baryumsalz in haarförmigen Nadelchen ab, welche in viel heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten wieder krystallisiren.

Die wässrige Lösung des 2-Oxypurins liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt ebenfalls zunächst keine Veränderung ein, aber bei längerem Kochen wird der Niederschlag flockig und besteht dann aus ungemein feinen, haarförmigen Nadeln. Wird die Lösung der Base von vornherein mit Salpetersäure versetzt, so treten mit Silbernitrat die gleichen Erscheinungen ein. Der Silberniederschlag ist sowohl in amorphem als in krystallisirtem Zustand in Ammoniak nicht löslich, und er wird auch aus einer ammoniakalischen Lösung der Base durch ammoniakalische Silberlösung gelatinös gefällt.

2-Oxypurinnitrat. — Das Salz fällt in steifen, haarförmigen Nadeln aus, wenn man eine wässrige Lösung der Base mit überschüssiger Salpetersäure versetzt.

186. Julius Tafel: Ueber die Tetrahydroharnsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. April 1901.)

Vor kurzem habe ich als eines der Producte der elektrolytischen Reduction der Harnsäure²⁾ die Tetrahydroharnsäure beschrieben und aus ihren Zersetzungen den Schluss gezogen, dass ihr nicht die der Entstehungsweise nach nächstliegende Formel I, sondern die Formel III oder eine analog gebildete zukomme.

Ich habe inzwischen einen directen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht gefunden in dem Verhalten der Tetrahydroharnsäure gegen Barythydrat bei höherer Temperatur. In der citirten Ab-

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem., 12, 252 [1888].

²⁾ Diese Berichte 34, 261 [1901].

handlung wurde mitgetheilt, dass bei langem Kochen der Säure mit Barytwasser etwa 1 Mol. Kohlensäure als Baryumcarbonat erhalten wird, die daneben entstehenden Producte aber nicht krystallisiren. Lässt man überschüssiges Barytwasser bei 150° auf die Säure einwirken, so werden 2 Mol. Kohlensäure abgespalten und ausserdem nur das Baryumsalz der α - β -Diaminopropionsäure (2,3-Diaminopropansäure; II) gebildet.

Eine solche Spaltung ist mit der Formel I nicht zu vereinbaren. Dagegen lässt sie neben der Formel III ebensogut die Formel IV möglich erscheinen.

Die α - β -Diaminopropionsäure ist früher von Ernst Klebs¹⁾ aus der α - β -Dibrompropionsäure mit Ammoniak dargestellt worden. Die nähere Untersuchung des aus Tetrahydroharnsäure gewonnenen Productes ergab wohl im Grossen und Ganzen Uebereinstimmung mit der von Klebs gemachten Beschreibung; so zeigte der Körper alkalische Reaction, während seine Salze sauer reagiren, und er ist sonderbarerweise nicht fähig, mehr als 1 Aequivalent Säure zu binden, aber eine Reihe von Zahlenangaben von Klebs stimmen doch nur recht ungenau mit meinen Befunden überein. Ich habe daher die Säure nach der Methode von Klebs dargestellt und die Uebereinstimmung des Productes mit dem aus der Tetrahydroharnsäure gewonnenen durch directen Vergleich ausser Zweifel gestellt, sodass die Angaben von Klebs in mehreren Punkten zu corrigiren sind.

α - β -Diaminopropionsäure aus Tetrahydroharnsäure. 2 g Tetrahydroharnsäure wurden mit einer Lösung von 16 g krystallisiertem Barythydrat in 30 g Wasser in einer Pfungst'schen Autoclave 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die farblose Reactionsflüssigkeit von dem ausgeschiedenen Baryumcarbonat rasch filtrirt und das Letztere mit heissem Wasser gewaschen. Es wog 5.1 g, während die Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure aus 1 Mol. Tetrahydroharnsäure 4.6 g verlangt. Das Carbonat war fast farblos und änderte beim Glühen sein Gewicht nur ganz unwesentlich, es enthielt also keine organische Substanz. Der Ueberschuss desselben über die berechnete Menge ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Barytlösung während der Operation aus der Luft Kohlensäure angezogen hat. Das Filtrat vom Baryumcarbonat wurde zur Verjagung des Ammoniaks in einer Schale über freier Flamme ge-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2264 [1893] und Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301 [1894].

kocht, dann wurde in die heisse Flüssigkeit Kohlensäure eingeleitet, filtrirt und der Rest des Baryts durch verdünnte Schwefelsäure entfernt. Beim Abdestilliren dieser Flüssigkeit im Vacuum blieb ein fast farbloser Syrup zurück, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Er besteht ohne Zweifel fast ausschliesslich aus Diaminopropionsäure. Seine concentrirte Lösung, welche stark alkalisch reagirte, gab mit Alkohol eine ölige Fällung, dagegen wurden krystallisirte Salze erhalten, wenn diese Lösung mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert und dann Alkohol zugegeben wurde. Ich habe das Nitrat zur Analyse gebracht.

0.1228 g Sbst.: 0.0959 g CO_2 , 0.0611 g H_2O . — 0.1495 g Sbst.: 34.2 ccm N (18° , 735 mm).

$(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2) \cdot \text{HNO}_3$. Ber. C 21.55, H 5.39, N 25.15.

Gef. » 21.29, » 5.53, » 25.54.

Das Nitrat krystallisirte übereinstimmend mit einem nach der Methode von Klebs aus α - β -Dibrompropionsäure gewonnenen Präparat bei Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol in dünnen, langen, schmalen Blättern. Beide Präparate verhielten sich im Schmelzpunktsröhrchen, am gleichen Thermometer erhitzt, vollkommen übereinstimmend, indem sie sich gegen 190° gelblich färbten und je nach der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung bei 191 — 193° unter heftiger Gasentwicklung sich zersetzten, wobei eine braungelbe Flüssigkeit entstand. Klebs (l. c., S. 327) giebt als Schmelzpunkt des Nitrats 170° an.

Zur Identificirung der Diaminopropionsäure eignet sich ganz vorzüglich das Sulfat, welches direct krystallinisch ausfällt, wenn man die wässerige Lösung der Diaminosäure bis zur sauren Reaction auf Methylorange mit Schwefelsäure versetzt, und welches andererseits aus dem nach der Klebs'schen Methode zunächst entstehenden Hydrobromat durch Umsetzung mit Silbersulfat gewonnen wurde. Die beiden Präparate krystallisiren beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Alkohol in schlecht ausgebildeten, irisirenden Blättchen, aus heissem Wasser dagegen in dünnen, langen, sechseckigen Blättern mit unter dem Mikroskop bequem messbaren Winkeln von 120° . Sie zeigen starke Doppelbrechung, die Auslöschrichtung bildet mit den langen Seiten der Blätter einen Winkel von etwa 12° . Die Löslichkeit des Sulfats in Wasser von 20° fand ich zu etwa 1:31 (Klebs bei 18° 1:26.82). Den Zersetzungspunkt der beiden Sulfat-Präparate fand ich etwas höher als Klebs, bei 233 — 234° (Klebs 226 — 228°).

Endlich habe ich auch noch die Dibenzoyldiaminopropionsäure nach der von Klebs angegebenen Methode sowohl aus Tetrahydroharnsäure als aus Dibrompropionsäure dargestellt. Das durch Lösen in Alkali, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren der

Fällung aus Alkohol gereinigte Product krystallisirte in beiden Fällen in feinen, drusenförmig vereinigten Nadelchen, welche, an demselben Thermometer erhitzt, gleichzeitig bei 188—189° schmolzen, während Klebs den Schmelzpunkt 195—197° angiebt.

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der werthvollen Unterstützung Hrn. Dr. Kurt Boerner's zu erfreuen, wofür ich ihm besten Dank sage.

187. A. Ladenburg und R. Quasig: Quantitative Bestimmung des Ozons.

[Mitgetheilt von Hrn. A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 22. April 1901.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung des Einen von uns¹⁾ ist darauf hingewiesen, dass die bisherigen Bestimmungen des Ozons an dem Mangel einer Controlle leiden und insofern durchaus unsicher seien. In jener Abhandlung wurde weiter gezeigt, dass durch die Wägung des Ozons, die in sehr einfacher Weise auch bei Ozon-Sauerstoff-Gemischen möglich ist, eine solche Controlle erreicht und dadurch eine zweifellos sichere Grundlage für Ozonbestimmungen gewonnen wird.

Streng genommen liegt in dem Nachweis, dass das Ozon direct, auch in Sauerstoffgemischen wägbar ist, bereits eine Methode zur quantitativen Bestimmung vor, die vielleicht als die beste und sicherste bezeichnet werden kann. Allein sie leidet an dem Mangel, dass sie nur unter bestimmten Cautelen, die bereits früher (l. c.) angegeben sind, anwendbar ist, und dass diese Bedingungen nicht immer und namentlich nicht in der Technik erfüllbar sind.

Andererseits giebt es bekanntlich eine ganze Reihe von Titrimethoden für das Ozon, die auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen jetzt möglich wurde. Freilich ist dies auch schon früher geschehen²⁾; allein, da eben eine sichere Controlle fehlte, so sind aus diesen Versuchen ganz falsche Schlüsse gezogen worden.

Zweifellos nimmt unter den Titrimethoden für Ozon die mittels Jodkalium, d. h. durch titrimetrische Bestimmung des aus jenem aus-

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte 34, 631 [1901]. Dort ist übrigens ein Druckfehler stehen geblieben, den ich hier corrigiren will: S. 333 Z. 5 von unten muss es heissen: »Die Gewichts-differenz ist g«, statt: »Die Gewichts-differenz ist G«.

²⁾ Vergl. besonders Branck, diese Berichte 83, 1835 [1900].