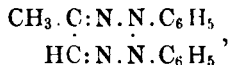


Die Ueberführung in Methylglyoxal-osotetrazon,



durch alkoholisches Kali gelingt ziemlich glatt unter den bei der Darstellung von Glyoxalosotetrazon aus Chlorglyoxalosazon angegebenen Bedingungen. Das so in glänzenden, violett bis rothbraun gefärbten Nadeln erhaltene Methylglyoxalosotetrazon zeigt die von v. Pechmann¹⁾ angegebenen Eigenschaften. Es schmilzt bei 106—107°, zersetzt sich bei etwa 124° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die nach einigem Stehen in rothbraun übergeht.

0.1083 g Sbst : 22.0 ccm N (17°, 723 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$. Ber. N 22.44. Gef. N 22.40.

Zur weiteren Identificirung wurde es durch Einwirkung von Phenylhydrazin zu dem in gelben Nadeln vom Schmp. 147—148° krystallisirenden Methylglyoxalosazon²⁾ reducirt.

Hrn. Dr. V. Hottenroth danken wir bestens für die uns bei diesen Versuchen geleistete, eifrige Unterstützung.

525. C. Harries: Ueber Versuche zur Spaltung des Caseïns mittelst Ozon.

[Kurze Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August 1905.)

v. Gorup-Besanez³⁾ hat bereits ozonisirte Luft auf in Lösung gebrachte Eiweissstoffe und speciell Caseïn einwirken lassen. Obgleich er eine Veränderung der untersuchten Stoffe durch das Ozon feststellen konnte, gelang es ihm nicht, zu charakteristischen Spaltproducten zu gelangen. Wirkliche Resultate im Abbau des Caseïns sind bislang nur bei der Behandlung desselben mit kochender, concentrirter Salzsäure erzielt worden. Hier ist es Emil Fischer⁴⁾ gelungen, die

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 21, 2756 [1888].

²⁾ Den gleichen Schmelzpunkt giebt Pinkus (diese Berichte 31, 35 [1898]) gegenüber dem früher von v. Pechmann (diese Berichte 21, 2755 [1888]) gefundenen (145°) an.

³⁾ Ann. d. Chem. 110, 96.

⁴⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 33, 151 [1901]; 39, 155 [1903]; 42, 540 [1904]; vergl. Skraup, dgl. 42, 244 [1904]; Abderhalden, Chem. Centralblatt 1905, I, 891.

bei der Auftheilung des Caseïns durch Salzsäure erhaltenen Amidosäuren durch fractionirte Destillation ihrer Ester zu trennen. Immerhin liess sich aus den Resultaten dieser Abhandlungen entnehmen, dass sich bisher ein nicht unerheblicher Spaltungsantheil des Caseïns der Untersuchung entzogen hat. Es schien daher bei dem jetzigen Stande der Ozonmethode nicht ausgeschlossen, dass die Spaltung des Caseïns durch Ozon mit Erfolg wieder aufzunehmen sei. Hierzu wurde wie folgt verfahren.

Das Caseïn wird in der gerade nothwendigen Menge $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge gelöst und so lange der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, bis verdünnte Salzsäure keinen Niederschlag von unverändertem Caseïn mehr hervorruft. Die so erhaltene, farblose, schwach saure Lösung enthält im Gegensatz zu den bisher von mir bei der Ozonisation gemachten Erfahrungen kein Wasserstoffsperoxyd und reducirt nur schwach Fehling'sche Lösung. Indessen sind salpetrige Säure und Salpetersäure darin nachzuweisen. Nach einigem Stehen zeigt die ozonisirte Lösung einen charakteristischen Geruch nach geschmolzenem Zucker. Daraufhin wurde zunächst versucht, die zuckerartige Substanz mittelst Phenylhydrazin zu isoliren. Zu dem Ende wurde die Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade während $1\frac{1}{2}$ Stunden erwärmt. Hierbei schied sich nach Zusatz von Normal-Salzsäure ein gelbes, flockiges Osazon in einer Ausbeute von 1 g aus 3 g ozonisirtem Caseïn ab. Dieses Osazon enthält fast den gesammten Phosphor des Caseïns und besitzt saure Eigenschaften, es reducirt Fehling'sche Lösung wie dasjenige des Milchkuckers, ist aber schwer löslich in Wasser. Bei oft wiederholten Darstellungen zeigte es sich, dass die Analysenresultate dieser Verbindung wenigstens in Bezug auf den Stickstoffgehalt nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren. Infolgedessen wurde die ozonisirte Lösung mit Bleiacetat versetzt, wobei ein weisser Niederschlag eines Bleisalzes entstand. Aus dem Bleiniederschlage lässt sich durch geeignete Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein schöner, weisser, in Wasser leicht löslicher Körper gewinnen, der sich bei ungefähr 135° unter Aufschäumen zersetzt; von den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln wird er nicht aufgenommen. Die Ausbeute berechnet sich auf mindestens 30 pCt. vom angewandten Caseïn. Der Körper enthält fast 2 pCt. Phosphor und über 40 pCt. Sauerstoff, während der Stickstoffgehalt ca. 5–7 pCt. beträgt. Die Lösung der Substanz reagirt sauer, giebt keine Biuretreaction und mit Phosphorwolframsäure keine Fällung. Erwärmt man die genau neutralisirte, wässrige Lösung des Körpers mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat gelinde während $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade, so

kann man aus ihr durch Zusatz von Normal-Salzsäure dasselbe gelbe Osazon abscheiden, welches man auch direct aus der ozonisirten Flüssigkeit erhält; es zersetzt sich bei ca. 200°. Die Erörterung der Constitution dieses Phosphorkörpers möchte ich mir für später vorbehalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass derselbe einen zuckerartigen Körper als Bestandtheil enthält. Aus der Mutterlauge des mit Bleiacetat gefällten Bleisalzes kann man nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vacuum ein gelatinöses, in Wasser leicht lösliches Product erhalten, welches sowohl noch die Biuretprobe, wie mit Phosphorwolframsäure den weissen Niederschlag liefert und den Bestandtheil darzustellen scheint, aus dem bei der Spaltung durch Salzsäure die Amidosäuren entstehen. Die weitere Untersuchungsweise ergibt sich aus dem Gesagten von selbst.

Zu den Untersuchungen benutzte ich Casein »Kahlbaum-Hammersten«. Dasselbe enthielt durchgängig 0.85 pCt. Phosphor.

Hrn. Dr. Langheld danke ich für seine werthvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung freundlichst.

526. V. Kohlschütter und K. Vogdt:

Ueber feste Lösungen indifferenten Gase in Uranoxyden. II.

(Eingegangen am 11. August 1905.)

Vor einiger Zeit haben wir unter obigem Titel ein merkwürdiges Präparat beschrieben¹⁾, das beim gelinden Erhitzen des uransauren Hydroxylamins erhalten wird. Es hatte unser Interesse erregt durch sein äusserlich dem der Helium führenden Uranerze ähnliches Verhalten, wie es besonders in der Eigenthümlichkeit, mit Säuren unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul in Lösung zu geben, hervortrat. Bei der genaueren Untersuchung war die Vergleichbarkeit mit dem Uraninit u. ä. in mehreren wichtigen Punkten noch deutlicher zum Vorschein gekommen, und wir fanden Bildung, Zusammensetzung und Verhalten unserer Präparate am besten in Uebereinstimmung mit der Vorstellung, dass in ihnen feste Lösungen von Stickstoff und Stickoxydul in Uransäure vorliegen. Dies Ergebniss fassten wir in die beiden Sätze zusammen:

»Die Erhitzung des uransauren Hydroxylamins auf 125° hat eine langsame intramolekulare Zersetzung des Hydroxylamins unter Bildung von N_2 , N_2O , NH_3 und H_2O bewirkt.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1419 [1905].