

Der Körper erwies sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften ebenfalls als identisch mit dem kürzlich aus Oxanilid und Essigsäureanhydrid dargestellten Vinylidenoxanilid<sup>1)</sup>. Alkoholisches Kali spaltet in Oxalsäure und Aethenyldiphenylamidin, das aus Lignoïn in verfilzten Nadeln vom Schmp. 131° krystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{14}N_2$ .

Procente: C 80,0, H 6,7, N 13,3.

Gef. » » 80,3, 80,1, » 7,0, 6,7, » 13,6.

Mol.-Gew.: Ber. 210.

Gef. 200, 200, 210 in siedendem Chloroform.

Brom führt die Verbindung in das ebenfalls schon beschriebene Bromvinylidenoxanilid vom Schmp. 188—189° über.

Vorstehende Versuche wurden grösstentheils von Hrn. Dr. August Nold ausgeführt, nachher hat sich Hr. W. Schmitz wirksam bei der Arbeit betheiliget. Beiden Herren spreche ich hier meinen verbindlichsten Dank aus.

#### 507. E. Schulze und E. Winterstein: Ueber ein Spaltungsproduct des Arginins.

(Eingegangen am 25. November.)

Die Frage nach der Constitution des Arginins hat an Interesse gewonnen, seitdem man weiss, dass diese stickstoffreiche Base beim Zerfall von Proteinstoffen entsteht. E. Schulze<sup>2)</sup> hat nachgewiesen, dass in den Keimpflanzen das Arginin ein Product des Umsatzes der Eiweissstoffe ist; S. G. Hedin<sup>3)</sup> fand es unter den beim Erhitzen von Eiweissstoffen, Leim und Horn, mit Salzsäure entstehenden Producten; A. Kossel<sup>4)</sup> zeigte, dass bei der Spaltung der Protamine, welche im Gegensatz zu anderen Proteinstoffen beim Erhitzen mit Säuren nur Basen, aber keine Amidosäuren liefern, Arginin entsteht und zwar in weit grösserer Menge, als die neben ihm sich bildenden Basen Histidin und Lysin. Um sich eine Vorstellung von der Structur der Protamine machen zu können, muss man zuvor feststellen, wie das Arginin constituirte ist. Die Aufklärung der Constitution der Protamine würde aber wohl ein Schritt auf dem Wege sein, der in hoffentlich nicht allzuferner Zeit zur Erforschung der

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 2791.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 1098.    <sup>3)</sup> Z. physiol. Chem. **21**, 155.

<sup>4)</sup> Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften in Marburg, Juliheft 1897; sowie Z. physiol. Chem. **22**, 176.

Constitution der Eiweissstoffe<sup>1)</sup> führen wird. Denn nach A. Kossel ist es wahrscheinlich, dass eine im Eiweissmolekül enthaltene Atomgruppe, welche bei der Spaltung der Eiweissstoffe Arginin, Lysin und Histidin liefert, mit Protamin identisch ist und gewissermaassen den Kern im Eiweissmolekül bildet.

E. Schulze und A. Likiernik<sup>2)</sup> haben nachgewiesen, dass Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert — eine Thatsache, welche es als möglich erscheinen lässt, dass diese Base ein Derivat des Guanidins ist. Es war unsere nächste Aufgabe, Aufschluss über die bei dieser Zersetzung neben Harnstoff noch aus dem Arginin entstehenden Producte zu gewinnen.

Schulze und Likiernik extrahirten den Harnstoff durch absoluten Alkohol aus dem Syrup, welcher erhalten wurde, als sie die beim Kochen des Arginins mit Barytwasser entstandene Lösung durch Einleiten von Kohlensäure von Baryt befreiten und sodann im Wasserbade eindunsteten. Nach dem Abgiessen des alkoholischen, harnstoffhaltigen Extractes hinterblieb eine stark alkalisch reagierende Masse. Diese noch in unseren Händen befindliche Masse, welche sich sehr leicht im Wasser löste, bildete das Material für unseren ersten Versuch. In der Hoffnung, eine in derselben sich vorfindende Base als Benzoylverbindung isoliren zu können, machten wir die wässrige Lösung jener Masse mit Natronlauge alkalisch und fügten dann unter Umschütteln Benzoylchlorid hinzu. Als der Flüssigkeit später Salzsäure zugefügt wurde, entstand eine starke milchige Trübung, welche sich bald in eine pflasterartige, am Boden und an den Wänden des Gefässes fest anhängende Masse verwandelte. Das so gewonnene Product war sehr wenig löslich, selbst in kochendem Wasser; in heissem Alkohol löste es sich leicht auf und krystallisirte aus diesen Lösungen in kleinen Prismen. Es stimmt in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung mit der Ornithursäure,  $C_{19}H_{20}N_2O_4$ , überein. Diese Säure ist bekanntlich von M. Jaffé<sup>3)</sup> in den Excrementen von Hühnern, die mit Benzoësäure gefüttert worden waren, aufgefunden und als die Dibenzoylverbindung des Ornithins,  $C_5H_{12}N_2O_2$ , erkannt worden; Ornithin ist aber nach Jaffé wahrscheinlich nichts Anderes als eine Diamidovaleriansäure.

Wir haben wiederholt sowohl freies Arginin wie Argininnitrat ungefähr 1 Stunde lang mit ca. 2-procentigem oder auch mit stärkerem Barytwasser gekocht und die Flüssigkeit dann in der oben beschriebenen Weise behandelt; wir erhielten dabei stets das gleiche

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen »Proteinstoffe« und »Eiweissstoffe« gebrauchen wir hier so, wie es in Neumeister's Handb. der physiol. Chemie geschieht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 2701.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1925 und 11, 406.

Product. Die unter Verwendung von zwei Präparaten ausgeführte Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche der oben schon angegebenen Formel der Ornithursäure entsprechen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Analyse: Ber. Procenle:	C 67.06,	H 5.88,
Gef. » »	67.13, 67.34, 67.48,	» 6.27, 6.34, 6.00.
Ber. » N	8.24.	
Gef. » »	8.76, 8.25.	

Das Aussehen unserer Präparate sowie ihr Verhalten gegen Lösungsmittel entsprach den von Jaffé für die Ornithursäure gemachten Angaben; ebenso auch das Verhalten, welches sie beim Erhitzen im Röhrchen zeigten. Der Schmelzpunkt der Ornithursäure liegt nach Jaffé bei 182°. Das eine unserer Präparate zeigte den gleichen Schmelzpunkt; andere, wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Präparate schmolzen etwas höher, bei 184°.

Charakteristisch für die Ornithursäure ist nach Jaffé das Calciumsalz, welches sich krystallinisch ausscheidet, wenn man eine neutrale Lösung von ornithursauem Ammonium mit Chlorcalcium versetzt und die klare Flüssigkeit dann erhitzt. Unser Product lieferte ein solches Salz, als wir es nach der von Jaffé gegebenen Vorschrift behandelten. Der Calciumgehalt dieses Salzes betrug 5.48 pCt., während die Theorie 5.57 pCt. verlangt.

Bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure wurde unser Product unter Bildung einer reichlichen Quantität von Benzoëssäure<sup>1)</sup> gespalten. Die von der Benzoëssäure abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindunsten das Chlorhydrat einer Base als syrupöse Masse; auf Zusatz von Alkohol schieden sich Krystalle aus, was den von Jaffé für das salzsaure Ornithin gemachten Angaben entspricht. Die freie Base haben wir bisher nicht dargestellt, da die von Jaffé für das freie Ornithin gemachten Angaben für die Identificirung desselben keinen Anhaltspunkt geben.

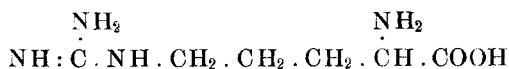
Die Ornithursäure wird nach Jaffé bei kurzem Kochen mit Salzsäure in Benzoëssäure und Monobenzoylornithin,  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ , gespalten. Das letztere Product ist fast unlöslich in Alkohol, aber löslich in heissem Wasser; aus der Lösung krystallisirt es in farblosen, ausserordentlich feinen Nadeln, welche bei 225—230° schmelzen. Unser Product lieferte beim Kochen mit ca. 20-procentiger Salzsäure ein Spaltungsproduct, das in den wesentlichsten Eigenschaften mit dem Monobenzoylornithin Jaffé's übereinstimmte.

<sup>1)</sup> Die Ausbeute an Benzoëssäure stimmte nahezu mit derjenigen überein, welche von Jaffé erhalten wurde.

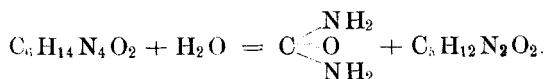
Es kann demnach kaum noch einem Zweifel unterliegen, dass bei der Spaltung des Arginins, neben Harnstoff, Ornithin entsteht.

Wir werden die bei der Spaltung unseres Productes mit concentrirter Salzsäure entstehende Base, welche nach vorstehender Annahme mit Ornithin identisch ist, noch einer weiteren Untersuchung unterwerfen.

Im Hinblick auf die im Vorigen mitgetheilten Ergebnisse unserer Versuche kann es für wahrscheinlich erklärt werden, dass dem Arginin die Constitutionsformel:



zukommt. In diesem Falle würde das Arginin ein Körper sein, der in seiner Structur dem Glycoeyamin und dem Kreatin verwandt ist. Die Bildung von Harnstoff und Ornithin aus Arginin könnte nach folgender Gleichung stattfinden:



Freilich blieb in unseren Versuchen die Ausbeute an Ornithin sehr weit hinter der aus vorstehender Gleichung sich berechnenden Quantität zurück; vielleicht verläuft aber die Zersetzung durch Barytwasser hier, wie beim Kreatin<sup>1)</sup>, in zwei verschiedenen Richtungen.

Besitzt das Arginin die oben angegebene Structur, so wird es vielleicht möglich sein, durch Einwirkung von Cyanamid auf Ornithin das Arginin synthetisch darzustellen. Die Ausführung dieses Versuches behalten wir uns vor.

Ausführlicher werden wir über unsere Untersuchung in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichten.

Zürich, agrikulturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Bekanntlich liefert das Kreatin beim Erhitzen mit Barytwasser nicht nur Harnstoff und Sarkosin, sondern auch Methylhydantoin.