

## Ueber Lysursäure und ihre Salze.

Von

Dr. med. Clara Willdenow, Arzt in Zürich.

(Aus dem Laboratorium Drechsel, Bern).

(Der Redaction zugegangen am 6. Juli 1898.)

Eingangs der 90er Jahre veröffentlichte der unlängst (am 22. September 1897) verstorbene Professor der physiologischen Chemie, Dr. E. Drechsel, seine klassischen Arbeiten über das Lysin<sup>1)</sup>  $C_6H_{14}N_2O_2$ , eine Base, die er als hydrolytisches Spaltungsprodukt des Eiweisses erhalten hatte. Sie besitzt die Zusammensetzung einer Diamidocaprinsäure und ist ihrer Formel nach homolog mit dem Ornithin von Jaffé<sup>2)</sup>  $C_5H_{12}N_2O_2$ , mit dem sie auch manche Aehnlichkeiten zeigt. Das von Drechsel entdeckte Lysin ist offenbar nahe verwandt mit dem Arginin  $C_6H_{14}N_4O_2$ , einem Körper, der zuerst von E. Schulze und Steiger<sup>3)</sup> in etiolirten Lupinenkeimlingen und Kürbiskeimlingen aufgefunden, später von Hedin als Zersetzungsprodukt der Eiweisskörper charakterisirt wurde und nach Kossel auch bei der Zersetzung der Protamine durch siedende verdünnte Schwefelsäure entsteht. Ebenso ist es verwandt mit Kossel's Histidin  $C_6H_9N_3O_2$ , einem zweiten Zersetzungsprodukt der Protamine, das, bald nachdem Kossel die Eigenschaften des von ihm entdeckten Körpers beschrieben hatte,<sup>4)</sup>

1) Drechsel, «Der Abbau der Eiweissstoffe» (enthält auch Auszüge aus den Abhandlungen seiner Schüler E. Fischer, Siegfried und Hedin) Arch. f. Anat. u. Physiol. (physiol. Abtheilung) 1891, S. 248 etc.

Drechsel und Theodor Richard Krüger, «Zur Kenntniss des Lysins». Ber. d. d. Chem. Ges. Bd. 25, Heft 14. 1892.

2) Ber. d. d. Chem. Ges. Bd. 10, S. 1925.

3) Schulze u. Steiger, Zeitschr. f. physiol. Chemie. Bd. XI, S. 43.

4) Diese Zeitschrift Bd. XXII, S. 176.

unter den Zersetzungsprodukten der Eiweisskörper von Hedin gefunden wurde. Alle diese Basen scheinen den wichtigsten und Grundatomcomplex des Eiweissmoleküls zu enthalten und sind voraussichtlich berufen, noch eine bedeutende Rolle in der Chemie der Eiweisskörper zu spielen.

Das Lysin entsteht nach Drechsel und Hedin auch bei der Trypsinverdauung des Fibrins — ebenso wie das, gleichfalls von Drechsel, aus Casein und darnach von seinen Schülern E. Fischer und M. Siegfried aus anderen Eiweisskörpern und Leim durch Sieden mit Salzsäure und Zinnchlorür dargestellte — offenbar dem Kreatin bezw. Kreatinin homologe — Lysatin resp. Lysatinin  $C_6H_{13}N_3O_2$  resp.  $C_6H_{11}N_3O + H_2O$ .

Da das Lysatinin beim Sieden mit Barytwasser unter anderen Spaltungsprodukten auch Harnstoff liefert, so ist es möglich, mit dieser Base als Zwischenstufe durch Hydrolyse allein, ohne Oxydation aus Eiweiss künstlich Harnstoff darzustellen.

Die Bedeutung dieser Drechsel'schen Versuchsergebnisse für den thierischen Stoffwechsel liegt auf der Hand. Sie beweisen unwiderleglich,<sup>1)</sup> dass Harnstoff ohne jede Oxydation, einfach durch Hydrolyse aus Eiweiss entsteht, und berechtigen zu dem Schlusse, dass auch im thierischen Organismus Harnstoff auf diese Weise gebildet wird, umsomehr, als man bisher das Lysatin noch nirgends in thierischen Flüssigkeiten, besonders auch nicht im Harn gefunden hat. Womit freilich nicht gesagt sein soll, dass dies der einzige Entstehungsmodus animalischen Harnstoffs sei.

Aber auch noch in anderer Hinsicht sind Drechsel's Versuche bedeutungsvoll für den Stoffwechsel.<sup>2)</sup> Sie zeigen zum ersten Mal, dass ein Kreatin aus Eiweiss durch Spaltung hervorgehen kann, und wenn das Lysatin mit dem eigentlichen

---

1) s. Drechsel, «Ueber ein Spaltungsprodukt d. Caseins». Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. Mathem.-physiol. Classe. Sitzung am 1. August 1890.

2) s. Drechsel, «Ueber ein Spaltungsprodukt d. Caseins». Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. Sitzung am 1. August 1890.

Kreatin auch nicht identisch ist, so erweckt seine Entstehung doch die Hoffnung, dass es unter geeigneten Bedingungen noch gelingen werde, auch dieses aus dem Eiweiss zu erhalten. Und selbst der Gedanke,<sup>1)</sup> dass die von Drechsel aus dem Eiweiss dargestellten Basen in gewissem Sinne die Mutter-substanzen aller Alkaloide seien, dass mit ihrer Hülfe die Synthese solcher in vielen Fällen gelingen werde, ist nicht zu kühn, wenn man bedenkt, dass, wo Alkaloide im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiss zu Grunde geht.

Bei seinen Versuchen, die als Lysin von ihm bezeichnete Base  $C_6H_{14}N_2O_2$  zu isoliren und selbst in kleinen Mengen mit Sicherheit nachzuweisen, erhielt Professor Drechsel einen neuen Körper durch Behandlung des Lysins mit Chlorbenzoyl in alkalischer Lösung nach Schotten-Baumann. Das auf diese Weise und ohne Schwierigkeiten gewonnene Dibenzoyl des Lysins  $C_6H_{12}(COC_6H_5)_2N_2O_2$  ist eine in glänzenden kleinen Blättchen krystallisirende Säure, die in kaltem Wasser und in Aether nur sehr wenig, in Alkohol leicht löslich ist. Sie wurde von Drechsel Lysursäure genannt. Einer «vorläufigen Notiz» von Drechsel<sup>2)</sup> ist ausser dem schon Mitgetheilten noch Folgendes zu entnehmen:

Erhitzt man Lysursäure mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und Alkohol auf 120—140°, so wird sie quantitativ in Lysin und Benzoësäure gespalten, wclch letztere in ihren Ester übergeführt wird.

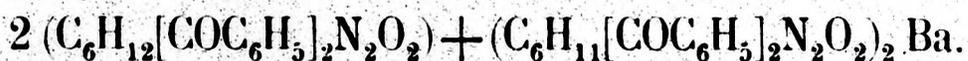
Obschon nur einbasisch, bildet die Lysursäure doch mit Alkalien und alkalischen Erden ausser leicht löslichen neutralen doch auch sehr schwer lösliche saure Salze. Von diesen schien Drechsel das Barytsalz besonders zur Isolirung der Säure geeignet, das in schönen weissen Nadeln krystallisiert, die in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in

---

1) s. Drechsel, «Ueber ein Spaltungsprodukt d. Caseins». Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissensch. Sitzung am 1. August 1890.

2) «Ueber d. Abscheidung des Lysins.» Ber. d. d. Chem. Ges. Jahrg. 28 (1895), S. 3189/3190. Vorläuf. Notiz eingegangen am 27. December 1895.

kochendem Wasser nur wenig löslich sind. Er stellte für den wasserfreien, sauren lysursauren Baryt die folgende Formel fest:



Dieses Salz löst sich leicht in heissem, absolutem Alkohol; vermischt man die kalte Lösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, so erstarrt sie in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Auf den vorerwähnten Thatsachen baut nun Drechsel eine Methode zur Isolirung des Lysins auf,<sup>1)</sup> die sich nach seiner Meinung vortrefflich eignet, um diese Base namentlich von fixen Alkalien zu trennen, die sonst kaum wegzuschaffen sind und sich immer in der aus dem Phosphorwolframsäure-Niederschlag durch Baryt erhaltenen Lösung des Lysins finden, und ferner auch geeignet ist, um selbst kleine Mengen Lysin nachzuweisen und in eine zur Analyse geeignete Form überzuführen.

Ob und inwiefern diese Drechsel'sche Methode einen Vorzug vor den von Hedin angegebenen hat,<sup>2)</sup> entzieht sich meiner Beurtheilung.

Im August/September 1897 wollte Drechsel jener vorläufigen Notiz einen eingehenderen Bericht über seine Methode zur Isolirung des Lysins und über weitere Versuche mit dieser von ihm entdeckten Base folgen lassen; die werthvolle Arbeit ist aber offenbar nicht mehr geschrieben worden.<sup>3)</sup>

Schon im December 1895 übergab mir Prof. Drechsel ein von ihm dargestelltes Präparat sauren lysursauren Baryts mit der Aufforderung, die vorerwähnten, die Lysursäure und ihre Salze betreffenden interessanten Verhältnisse eingehender

1) s. die schon früher citirte «vorläufige Notiz» von Drechsel.

2) S. G. Hedin, «Eine Methode, d. Lysin zu isoliren, nebst einigen Bemerkungen über d. Lysatinin.» Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. XXI. S. 297. (Der Redaction zugegangen 13. Oct. 1895).

3) Bei den Redactionen der Zeitschriften etc., in denen Drechsel zu publiciren pflegte, ist laut Umfrage neuerdings keine Arbeit von D. über Lysin resp. Lysursäure eingereicht worden. Sein Nachlass enthält kein diesbezügliches Manuscript.

zu untersuchen, da ihm die Zeit zur Weiterführung seiner Vorarbeiten in dieser Richtung nicht zureiche. Wie er dieses Salz dargestellt hat, gab mir Drechsel nicht an, da er sich die Mittheilung seiner Darstellungsweise des sauren Barytsalzes zu Händen seiner Lysin-Abscheidungsmethode reservirte.<sup>1)</sup> Meine Untersuchungen umfassen Verbindungen der Lysursäure mit Baryum, Strontium, Calcium, Natrium und Silber; so weit meine Zeit erlaubte, habe ich diese Salze auf ihre Eigenschaften geprüft.

Prof. Drechsel übergab mir den sauren lysursauren Baryt als ein gründlich ausgewaschenes und aus kochendem absoluten Alkohol mittelst Zusatz von Wasser zu der erkalteten, filtrirten Lösung umkrystallisirtes, schon nahezu reines Präparat. Dasselbe wurde, weil noch wasserhaltig, mehrstündig auf dem Wasserbade, dann bei 110° getrocknet und zur Entfernung der letzten Spuren von Farbstoff nochmals umkrystallisirt. Ich löste es zu dem Behufe in viel absolutem Alkohol in der Wärme und vermischte das Filtrat nach dem Erkalten mit etwa dem gleichen Volumen destillirten Wassers, worauf die Flüssigkeit innerhalb weniger Minuten zu einem fast reinweissen Krystallbrei erstarrt. Nach Absaugen der Mutterlauge wurde der Niederschlag mehrmals «gedeckt».

Aus diesem nunmehr ganz chemisch reinen Barytsalz isolirte ich die Lysursäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Zersetzen des gebildeten Natronsalzes mittelst überschüssiger Salzsäure. Da die Lysursäure die Eigenschaft hat, immer zunächst ölig auszufallen und erst bei längerem Stehen zu krystallisiren, so löste ich sie nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in heissem absoluten Alkohol, was sehr leicht gelingt (die Lysursäure löst sich in Alkohol schon in der Kälte), und versetzte die klare, klebrige Flüssigkeit nach dem Erkalten mit geringen Mengen Wassers. Beim Stehen krystallisirt allmählich und zwar sehr schön ein Theil der Säure aus, worauf man wieder etwas Wasser zugibt u. s. f. Abkühlen der alkoholischen Lösung ist nöthig, da man sonst eine Schmiere

---

<sup>1)</sup> s. Nachtrag zu dieser Arbeit.

bekommt. Das Wasser zur Fällung muss sehr allmählich und immer nur bis zur Opalescenz hinzugefügt werden, da sonst die Lysursäure auch zunächst ölig ausfällt (unter Einschluss etwa noch vorhandenen Farbstoffs in die Oelschicht).

Die zuerst auskrystallisirte Portion Lysursäure stellt, an der Luft getrocknet, ein etwas krümeliges, reinweisses, schon mit unbewaffnetem Auge als krystallinisch erkennbares Pulver dar. Die zuletzt auskrystallisirende Menge enthielt noch ziemlich viel Farbstoff; erst nach 3maligem Umkrystallisiren in oben angegebener Weise und Auswaschen mit sehr verdünntem Alkohol bekam ich reinweisse Krystalle. Die Verarbeitung der Mutterlaugen lieferte noch reichliche Mengen des Präparates.

Die reine Lysursäure schmilzt zwischen 144 und 145° zu einer klebrigen Flüssigkeit, die amorph erstarrt und amorph bleibt.

### Verbindungen der Lysursäure mit Baryum.

**Darstellung sauren lysursauren Baryts:** Von 2 gleichen Portionen reiner Lysursäure (je 5 gr.) wird Portion A mit wenig Wasser erwärmt, tropfenweise mit Barytwasser bis zur Lösung versetzt und durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  bis zur neutralen Reaction von einem Ueberschuss an Baryt befreit. Der kohlen saure Baryt fällt zunächst amorph, dann krystallinisch aus und wird durch Filtration eliminirt. Das schwach-gelblich gefärbte, klare Filtrat — neutraler lysursaurer Baryt in Lösung — wird erwärmt und zur Ueberführung in das saure Salz mit der in absolutem Alkohol gelösten Portion B reiner Lysursäure versetzt. Diese Mischung erstarrt zu einem weissen Krystallbrei, von dem im Vacuum eine fast farblose Mutterlauge abgesaugt wird. Das an der Luft getrocknete Salz ist ein reinweisses, krystallinisches Pulver.

Der saure lysursaure Baryt krystallisirt in prachtvollen Krystallnadeln, die theilweise strahlenförmig an den Wandungen des Gefässes sitzend, einen schönen Silberglanz zeigen. Er löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht (bei einer Wassertemperatur von 15° C. löst er sich im Verhältniss von

1:5000 Theilen Wasser noch nicht vollständig auf) und ist auch in kochendem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht in heissem absoluten Alkohol; setzt man dieser Lösung nach dem Erkalten etwa das gleiche Volumen Wasser zu, so erstarrt sie in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.<sup>1)</sup>

Der saure lysursaure Baryt schmilzt zwischen 144 und 148° und erstarrt zu einer harzigen Masse. (Das Schmelzen erfolgt so allmählich, dass eine genaue Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich ist.)

### Krystallwasser- und Barytbestimmungen im sauren lysursauren Baryt.

- I. 0,226 gr. verloren bei 100—110° C.  
 0,0011 H<sub>2</sub>O = 0,4867 % und lieferten  
 0,0275 Ba CO<sub>3</sub> = 0,01912 Ba = 8,50 %.
- II. 0,635 gr. verloren bei 100—110° C. 0,0041 H<sub>2</sub>O  
 = 0,645 % und lieferten 0,0774 gr. Ba CO<sub>3</sub>  
 = 0,0538 gr. Ba = 8,54 %.
- III. 0,2126 gr. verloren bei 17stündigem Trocknen  
 bei 110° C. nur 0,2822 % H<sub>2</sub>O.

Aus der von Drechsel für das saure Barytsalz aufgestellten Formel:

$2 (\text{C}_6\text{H}_{12}[\text{COC}_6\text{H}_5]_2\text{N}_2\text{O}_2) + \text{C}_6\text{H}_{11}[\text{COC}_6\text{H}_5]_2\text{N}_2\text{O}_2)_2 \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$   
 berechnen sich aber **2,268 %** H<sub>2</sub>O und **8,83 %** Ba (für die wasserfreie Substanz).

Ich sah mich daher gehalten, für das gefundene auffallende Minus an Krystallwasser eine Erklärung zu suchen.

Dieselbe ergab sich bald aus der Thatsache, dass es nicht möglich ist, den sauren lysursauren Baryt durch Trocknen bei 110° C. von seinem Krystallwasser zu befreien. Erst als ich den sauren lysursauren Baryt auf 144—148° erwärmte, d. h. zum Schmelzen brachte, vermochte ich alles Krystall-

<sup>1)</sup> s. auch Drechsel, «Ueber d. Abscheidung des Lysins.» Vorläufige Notiz. Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. 28 (1895), S. 3190.

wasser auszutreiben. Eine Zersetzung des sauren lysursauren Baryts trat beim Schmelzen nicht ein, und ich benutzte in der Folge die allein sichere und zugleich schneller zum Ziele führende Methode der Entwässerung durch Schmelzen.

IV. 1,0 gr. sauren lysursauren Baryts wurde im Luftbade zum Schmelzen gebracht und erfuhr dabei einen Gewichtsverlust von 0,0240 gr. = **2,4** % H<sub>2</sub>O.

0,1495 gr. desselben Präparates liefern als kohlen-saurer Baryt bestimmt: **8,896** % Ba.

V. 0,3425 gr. des lufttrocknen Salzes ergaben nach dem Schmelzen im Luftbade einen Gewichtsverlust von 0,0085 gr. = **2,48** % H<sub>2</sub>O.

VI. 0,4700 gr. umkrystallisirten lufttrocknen Salzes wurden durch Schmelzen im Luftbade (144—150°) wasserfrei gemacht und erfuhren dabei einen Gewichtsverlust von 0,0115 gr. = **2,4468** % H<sub>2</sub>O.

Die Bestimmung als kohlen-saurer Baryt ergab:

Ba CO<sub>3</sub> = 0,060 gr. = 0,0417 gr. Ba = **9,09487** % Ba.

Der Versuch, durch Krystallisation aus absolutem Alkohol wasserfreien oder krystallalkoholhaltigen sauren lysursauren Baryt darzustellen, misslang.

Darstellung neutralen lysursauren Baryts: Eine grössere Portion reiner Lysursäure wird mit Barytwasser gelöst und dann durch Einleiten von CO<sub>2</sub> bis zur neutralen Reaction von einem Ueberschuss an Baryt befreit, wobei der kohlen-saure Baryt als ein durch Eisengehalt verfärbtes, amorphes Salz ausfällt. Ueber Nacht hat sich aus der Lösung, die inzwischen wieder schwach-alkalische Reaction angenommen, noch ein reinweisses, grosskrystallinisches Salz in reichlicher Menge abgeschieden. Um etwa gebildeten doppelkohlen-sauren Baryt zur Zersetzung zu bringen, wird auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft. Dabei entsteht eine gelbbraunliche ölige Schmiere, die wie Syrup an der Wandung der Porzellanschale klebt und am Glasstab haftet, sich nicht mehr verreiben, nach dem Erkalten aber zerpulvern lässt. Dieses

Pulver löst sich gut in wenig heissem Alkohol, ist in kaltem Wasser löslich, sehr leicht in heissem Wasser. Die Lösungen sind trübe in Folge ihres Gehaltes an kohlensaurem Baryt. Setzt man der alkoholischen Lösung des Pulvers nach dem Erkalten ein etwa gleiches Volumen Wasser hinzu, so nimmt die Trübung nicht zu.

Ich löste zunächst probeweise eine kleine Menge der gepulverten Substanz mit wenig Alkohol in der Wärme und fällte aus der kalt gewordenen Lösung — nach mehrfacher Filtration — zum Zwecke der Entfernung des kohlensauren Baryts — mit Aether aus. Der gebildete Niederschlag war nicht krystallinisch. Er zerfloss auf dem Uhrglas — wahrscheinlich unter Einfluss der bei der Aetherverdunstung condensirten Wasserdämpfe — zu einer zähen Schmiere, die im Gegensatz zu der gepulverten Substanz in Wasser auch beim Erwärmen schwer löslich ist. Auf Zusatz von Alkohol fiel ein Salz aus; aber Krystallisation war auch bei mikroskopischer Untersuchung nicht zu erkennen.

Die Hauptmasse des durch kohlensauren Baryt verunreinigten Salzes der Lysursäure wurde nunmehr in wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Die trübe Flüssigkeit hellte sich auf einen vorsichtigen Mehrzusatz von Alkohol nicht auf. Um den kohlensauren Baryt zum Absitzen zu bringen, liess ich die Lösung abstehen; aber beim Erkalten schied sich gleichzeitig das Salz der Lysursäure (in schönen weissen Krystallen) aus, so dass diese Methode der Reingewinnung neutralen lysursauren Baryts nicht zum Ziele führte.

Nachdem ich in dem vorhandenen Quantum Alkohol wieder gelöst, filtrirte ich nunmehr heiss ab. Aber der kohlensaure Baryt ging auch durch ein Doppelfilter hindurch und das während des Filtrirens auskrystallisirende Lysursäuresalz brachte den Abfluss schliesslich ins Stocken. Ich benützte daher die Löslichkeit des neutralen lysursauren Baryts in Wasser zur Abtrennung von dem unlöslichen kohlensauren Baryt, d. h. die ausgeschiedenen Krystalle wurden in heissem Wasser gelöst, und nachdem der kohlensaure Baryt zum Absitzen gebracht war, wurde bei vorsichtiger Decantation filtrirt. Dabei

wurde auch das aus dem Barytwasser stammende Eisen eliminirt. Die Lösung des neutralen lysursauren Baryts lässt sich jetzt völlig klar abfiltriren. Sie wird bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand pulverisirt und mit absolutem Alkohol versetzt. Auch beim Erhitzen bis zum Kochen tritt aber diesmal keine Lösung ein (vergl. die frühere Angabe über Leichtlöslichkeit des neutralen Barytsalzes im Alkohol). Ich erkläre mir dieses veränderte Verhalten gegenüber Alkohol mit der Annahme, dass die Substanz bei dem langen Erhitzen auf dem Wasserbade wasserfrei geworden sein müsse, und setzte daher tropfenweise Wasser in der Wärme zu. Das Salz löste sich daraufhin vollkommen und klar und krystallisirte beim Erkalten der Lösung in kleinen, zu Drusen zusammensitzenden, weissen Nadeln aus, die nach Absaugen der Mutterlauge schnell mit Alkohol ausgewaschen und dann über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet wurden.

Man erhält nun das neutrale Barytsalz als ein reinweisses, feines, krystallinisches Pulver von den früher beschriebenen Löslichkeitsverhältnissen: leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in kaltem Wasser (ein Theil des zerriebenen Salzes löst sich in 24,65 Theilen Wasser [ $15^\circ\text{C.}$ ] direkt beim Schütteln auf), leicht löslich in heissem Wasser; Zusatz von etwa dem gleichen Volumen Wasser zu der kalt gewordenen alkoholischen Lösung gibt nicht die geringste Fällung.

Der neutrale lysursaure Baryt zeigt demnach andere Löslichkeitsverhältnisse als das saure Salz, das in kaltem Wasser fast gar nicht (cf. pag. 528) und auch in kochendem nur wenig löslich ist und aus alkoholischer Lösung durch Wasser krystallinisch ausgefällt wird.

Er schmilzt momentan bei  $168^\circ\text{C.}$

Die abgesaugte Mutterlauge ist zunächst ganz klar, wird dann allmählich trüb, klärt sich aber auf Zusatz von destillirtem Wasser. Demnach enthielt die Mutterlauge noch neutralen lysursauren Baryt in Lösung, der sich beim Abstehen ausschied und auf Wasserzusatz wieder löste. Es wurde eingedampft, der Rückstand pulverisirt und mit Alkohol gelöst, was schon in der Kälte, schneller noch beim Erhitzen gelang. Die heiss filtrirte, zunächst klare Lösung wurde nach dem Erkalten all-

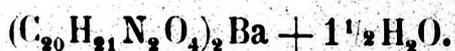
mählich trüb und schied nach mehrtägigem Abstehen noch eine ziemliche Menge krystallinischen Salzes aus.

Ich entnahm dem eben kalt gewordenen, noch ganz klaren Filtrate einige Cubikcentimeter und setzte eine alkoholische Lösung von Lysursäure zu; es entstand bald eine schöne Krystallisation vom Charakter des sauren lysursauren Baryts — eine Probe, die das Vorhandensein neutralen Barytsalzes der Lysursäure in der Mutterlauge bestätigte.

Analysen: 0,4509 gr. über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneter Substanz wurden durch Schmelzen im Luftbade (bei  $168^\circ\text{C}.$ ) wasserfrei gemacht und verloren dabei 0,0154 gr. = **3,41539%**  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_{11}[\text{COC}_6\text{H}_5]_2\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  verlangt 3,1034%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Der gefundene Procentgehalt an Wasser entspricht demnach der aus der einbasischen Lysursäure abgeleiteten Formel für das neutrale Barytsalz +  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser.



Die Bestimmung als kohlen-saurer Baryt ergab ungenaue Resultate, da im Tiegel noch ein Rückstand an durch Glühen nicht zu beseitigender Kohle blieb und das Präparat Eisen enthielt. Ich bestimmte daher nach Eliminirung von Kohle und Eisen noch einmal als schwefelsauren Baryt und erhielt

$$\text{SO}_4\text{Ba} = 0,1150 \text{ gr.}$$

**gefunden:** 0,0676 gr. Ba = **15,52%** Ba.

**berechnet:** für die Formel mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  = **15,747%** Ba.

Es interessirte mich, zunächst das Verhalten der Lysursäure gegenüber einem Alkalimetalle zu studiren, ehe ich Strontiansalze, die voraussichtlich mit den Barytsalzen grosse Aehnlichkeit zeigen würden, und Ca-Verbindungen darzustellen versuchte.

### Verbindungen der Lysursäure mit Natrium.

Darstellung sauren lysursauren Natrons: Von zwei gleichen Mengen reiner Lysursäure (je 3,1497 gr.) wird die eine Portion mit Wasser versetzt und dann in der Wärme Natronlauge bis zur Lösung und neutralen Reaction zugegeben (A).

Die andere Portion wird in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und mit A vermischt, worauf die Mischung schon in der Wärme zu einem bräunlich-weissen, nach allmählichem Erkalten weissen Krystallbrei erstarrt.

Derselbe wird verrührt und zum Zweck des Umkrystallisirens mit Wasser versetzt. In kaltem Wasser zeigt sich das saure lysursaure Natron schwer löslich; beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheint es sich etwas weniger langsam zu lösen, erfuhr dabei aber offenbar eine Dissociation in neutrales leicht lösliches Salz und freie Lysursäure, welche letztere sich auf dem Wasserbade so gut wie nicht löste; auch bei längerem Kochen über der Flamme blieb ein guter Theil ungelöst. Bei allmählichem Abkühlen trübte sich der gelöste Antheil des Präparates, wurde aber bei nochmaligem Erwärmen wieder klar. Bei vollständigem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, auf dessen Grund sich eine ringförmige Schicht brauner, öliger Tropfen angesammelt hat, die beim Erhitzen schmilzt. Dieses Schmelzen, sowie das Aussehen des öligen Niederschlags bestätigte die Annahme, dass es sich hier um ungelöste Lysursäure handeln dürfte. Die braune Oelschicht löste sich auch bei längerem Erhitzen über der Flamme nicht, dagegen allmählich auf Zusatz von absolutem Alkohol. Nachdem nunmehr Lysursäure und Salz vollständig zur Lösung gebracht, wurde filtrirt (schon in der heissen Lösung begann eine Ausscheidung feiner Krystallnadeln) und abgekühlt. Nach längerem Stehen ist das Filtrat zu einem reinweissen Krystallbrei erstarrt, der nicht eine Spur von öligen Tropfen mehr erkennen lässt.

Die im Vacuum abgesaugte Mutterlauge ist fast farblos und zunächst klar; sie lässt nach längerem Abstehen noch einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag ausfallen, den ich als saures lysursaures Natron ansprach.

Um die Löslichkeitsverhältnisse dieses Salzes im Vergleich zum sauren lysursauren Baryt festzustellen, wurden einige Cubikcentimeter der Mutterlauge klar filtrirt und mit Chlorbaryum versetzt. Schon auf Zusatz geringer Mengen  $Ba\ Cl_2$  entstand ein reichlicher, weisser, krystallinischer Niederschlag.

Unter dem Mikroskop erkennt man Büschel von Krystallnadeln, die grosse Aehnlichkeit mit Tyrosin haben.

Das Ergebniss dieses Versuches, der zu beweisen schien, dass das saure Natronsalz sehr viel leichter löslich sei als das saure Barytsalz der Lysursäure, stand im Widerspruch mit meinen früheren Beobachtungen von der Schwerlöslichkeit des sauren lysursauren Natrons in Wasser. Und seine Beweiskraft für das saure Salz fiel völlig dahin, als ich bei den später vorgenommenen Natrium-Bestimmungen zu der Ueberzeugung kam, dass die mit Chlorbaryum geprüfte Mutterlauge neutrales lysursaures Natron in Lösung enthalten haben müsse (siehe die aus den Na-Bestimmungen (pag. 537 u. 538) gezogenen Schlussfolgerungen). Nach diesen Bestimmungen ist das durch Umkrystallisiren des dargestellten sauren lysursauren Natrons gewonnene Salz ein Gemenge von saurem Natronsalz mit Lysursäure.

In der Meinung, mittelst der angewandten Methode ein saures lysursaures Natron rein dargestellt zu haben, hatte ich vor irgend welcher weiteren Untersuchung resp. Bestimmung mein Präparat auf sein Verhalten gegenüber Basen geprüft. Ich theile diese Versuche, die also nicht für das reine Salz, sondern für ein Gemenge von saurem lysursauren Natron mit Lysursäure gelten, mit, weil sie mir die Darstellungsmethode des sauren Strontian- und eines Silbersalzes der Lysursäure an die Hand gegeben haben:

Die in Wasser gelösten Krystalle gaben mit Cadmiumsulfur. (in concentrirter wässriger Lösung) sofort und in der Kälte einen harzigen, weissen Niederschlag, mit Silbernitrat eine zuerst grossflockige, bei Mehrzusatz von Argent. nitr. kleinflockig werdende, mikro-krystallinische, sehr reichliche Fällung. Aus deren alkoholischer Lösung lässt sich ein ausgesprochen krystallinischer Niederschlag gewinnen (Krystallnadeln).

Auch Lanthanchlorid gibt mit der wässrigen Lösung des Präparates eine grobflockige Fällung, die nicht deutlich krystallinisch ist. Beim Erhitzen schmilzt ein grosser Theil derselben zu einem Klumpen; aus der ursprünglich klaren

Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen ein sehr minimier Bodenbelag aus. Der Niederschlag hat sich demnach in heissem Wasser so gut wie gar nicht gelöst; dagegen löst er sich leicht in heissem absoluten Alkohol. Setzt man dieser Lösung nach dem Erkalten Wasser bis zur Opalescenz zu, so scheiden sich zunächst Tropfen aus; dann entsteht ein spärlicher, nicht deutlich krystallinischer, aber jedenfalls fester (nicht öliger) Niederschlag.

Kupfervitriol erzeugt einen grünen Niederschlag vom Charakter der mit Lanthan erhaltenen Fällung. Aus der alkoholischen Lösung dieses Niederschlags konnte ich keine krystallinische Fällung erhalten.<sup>1)</sup>

Die mit den Lanthan-, Silber- und Kupfer-Verbindungen erhaltenen Fällungen sehen einander sehr ähnlich.

Gibt man Salzsäure zu der Mutterlauge der auf ihr Verhalten gegenüber Basen geprüften Substanz, so erhält man einen sich harzig zusammenballenden Niederschlag. Diese Fällung durch eine Säure ist völlig anderen Charakters als alle die mit Basen gewonnenen Fällungen. Mir schien damit der Beweis erbracht, dass es sich bei letzteren (den Fällungen durch Basen) nicht um frei gewordene Säure, sondern um Salze handelt.

Nachträglich — nach längerem Stehen — hat sich aus der mit Salzsäure behandelten Mutterlauge noch ein krystallinischer Niederschlag in reichlicher Menge abgeschieden (gekrümmte Blättchen bei mikroskopischer Untersuchung).

Neutrales schwefelsaures Mangan, desgl. schwefelsaure Magnesia gaben mit der wässerigen Lösung meines Präparates keine Fällung; mit neutralem essigsauren Bleioxyd bekommt man sofort und in der Kälte einen weissen Niederschlag, der nach Mehrzusatz des Reagens bald zu einer festen Gallerte erstarrt.

---

<sup>1)</sup> Die Fällung mit Kupfervitriol wurde mit Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryum keinen Niederschlag mehr gibt, an der Luft getrocknet und in wenig Alkohol gelöst. Auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung trüb; ein Niederschlag ist aber auch bei längerem Stehen nicht zu erzielen.

Strontium nitricum (in concentrirter wässriger Lösung) erzeugt nach längerem Abstehen einen feinen, weissen krystallinischen Niederschlag, der dem sauren lysursauren Baryt makroskopisch sehr ähnlich ist. Seine mikroskopische Untersuchung ergibt zu Büscheln und zu kugligen und quastenförmigen Figuren vereinigte Nadeln. Um festzustellen, ob dieser krystallinische Niederschlag nicht etwa von einer Verunreinigung der Strontianlösung mit Baryt herrühre, wird mit saurem chromsauren Kali und mit Kieselfluorwasserstoffsäure geprüft. Die Lösung enthält in der That Baryt; die Hauptmasse des Niederschlags dürfte aber aus einem Lysursäure-Salz des Strontians bestehen.

### Analysen des Natronsalzes.

I. 0,3243 gr. lufttr. Substanz verloren bei 110°:

0,0137 gr. H<sub>2</sub>O = 4,224% H<sub>2</sub>O.

Das im Luftbade entwässerte Salz wurde mit SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> über der Flamme zersetzt und nach dem Veraschen mit Ammoniakdämpfen behandelt. Das gebildete schwefelsaure Natron ist völlig neutral und wiegt 0,0124 gr.

Gefunden: Na = 0,0040169 gr. = 1,29% Na.

II. 0,4083 gr. Substanz (Gewichtsconstanz) geben:

CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> = 0,0122 gr.

Gefunden: Na = 0,00529 gr. = 1,3% Na.

Supponirt man nach Analogie mit dem sauren Barytsalz für das saure lysursaure Natron die Formel:

$C_6H_{12}(C_7H_5O)_2N_2O_2 + C_6H_{11}(C_7H_5O)_2N_2O_2Na$ , so berechnen sich für das wasserfreie Salz: 3,15% Na.

Die gefundenen Natriumwerthe bleiben also weit hinter den berechneten zurück; der auf 4,224% bestimmte Krystallwassergehalt würde dagegen der Formel  $C_{40}H_{43}N_4O_8Na + 2H_2O$  annähernd entsprechen (berechnet: 4,699%) — jedenfalls dürfte für dies Natronsalz das Erhitzen auf 110° zur Abgabe seines Krystallwassers genügen (vergl. das Barytsalz).

Ich löste nunmehr zum Zweck abermaligen Umkrystallisirens eine kleine Menge Substanz in Alkohol, was beim Erwärmen

auf dem Wasserbade ziemlich leicht, rasch und vollständig beim Kochen gelang. Innerhalb 12 Stunden krystallisirte nichts aus: beim Ueberfiltriren in ein wasserfeuchtes Gefäß entstand dagegen sofort ein Niederschlag von feinen Krystallnadeln, der auf Wasserzusatz reichlich wurde und sich allmählich als ein Krystallbrei absetzte. Letzterer wird verrührt, nach Absaugen der Mutterlauge zwischen Fliesspapier abgepresst und an der Luft getrocknet. Da Alkohol dieses Natronsalz löst und Wasser die Mutterlauge fällt, so wurde vom Auswaschen Abstand genommen, zumal ja das Salz aus reiner Lysursäure dargestellt worden war.

Die zunächst klare Mutterlauge lässt allmählich einen ziemlich reichlichen Niederschlag ausfallen, der aus freier Lysursäure bestehen dürfte, da die Prüfung auf Natron ein negatives Resultat ergab.<sup>1)</sup>

0,3140 gr. des aus Alkohol wieder umkrystallisirten lufttrockenen Natronsalzes erfahren beim Schmelzen im Luftbade einen Wasserverlust von

$$0,0035 \text{ gr.} = 1,1146\% \text{ H}_2\text{O}.$$

0,3105 gr. wasserfreier Substanz gaben beim Trockenglühen 0,0055 gr.  $\text{CO}_3\text{Na}_2$

$$= 0,002038 \text{ gr. Na} = 0,656\% \text{ Na}.$$

Nach dem Ueberführen des kohlensauren Natrons in  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  erhält man:

$$\text{SO}_4\text{Na}_2 = 0,0060 \text{ gr.}$$

$$= 0,00194 \text{ gr. Na} = 0,6247\% \text{ Na}.$$

(Das Präparat enthält Spuren von Eisen).

Alle Natriumbestimmungen ergaben demnach einen Procentgehalt an Na, der mir für ein saures Salz nicht zu stimmen schien und noch weniger auf das neutrale lysursaure Natron bezogen werden konnte, da dieses laut Berechnung aus der Formel für diese Natriumverbindung der einbasischen Lysursäure 6,117% Na enthalten müsste.

Es drängte sich mir die Annahme auf, dass die beim

1) Der Niederschlag wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, rasch mit wenig Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

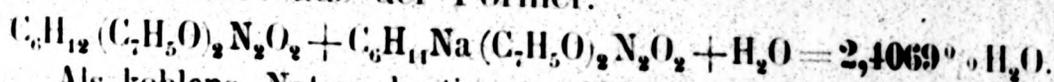
Umkrystallisiren des dargestellten sauren lysursauren Natrons eingetretene Dissociation (cf. pg. 534) auch nach dem Wiederauflösen der frei gewordenen Lysursäure theilweise noch fortbestanden haben müsse, sodass ein Gemenge von saurem Salz und Lysursäure auskrystallisirte, während die Hauptmasse der Natronverbindung als neutrales Salz gelöst in der Mutterlauge verblieb (s. auch pg. 535).

Es schien mir daher indicirt, noch einmal ein saures Natronsalz in oben beschriebener Weise darzustellen, ohne jedoch — behufs Vermeidung einer Dissociation — diesmal umzukrystallisiren.

Aus der heissen Mischung beider Lösungen (0,3670 gr. Lysursäure in Natronlauge, die gleiche Menge der Säure in Alkohol) krystallisirt dieses Mal in den ersten 5—10 Minuten nichts aus. Dann beginnt eine spärliche Ausscheidung feiner Nadeln, die innerhalb 8 Tagen nicht wesentlich zunimmt. Nach Eindampfen auf dem Wasserbade und Abkühlen erstarrt dagegen die Mischung zu einem reinweissen Krystallbrei. Als ich der beim Verdampfen zu concentrirt gewordenen Salzlösung ganz wenig Wasser zugab, traten wiederum ölige Tropfen auf, die aus Lysursäure, der eine Spur sauren Salzes anhaftete,<sup>1)</sup> bestanden: aber ich brachte diese spärlich vorhandenen Öeltropfen über der Flamme bald zur Lösung, und die ausgeschiedenen Krystalle wiesen nicht die geringste Verunreinigung mehr auf. Der Krystallbrei wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet.

0,2230 gr. lufttrockener Substanz erfahren durch Schmelzen im Luftbade einen Wasserverlust von **2,556%**  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet aus der Formel:



Als kohlen. Natron bestimmt erhält man 0,0150 gr.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

= 0,00651 gr. Na

= 3,00% Na f. wasserfreies Salz

berechnet: 3,15% Na.

= 2,91% Na f. wasserhalt. Salz

berechnet: 3,07% Na.

1) Denn beim Auswaschen eines solchen Tropfens auf dem Platindeckel reagirte die Flüssigkeit sauer und beim Glühen blieb eine Spur Asche.

Dies Salz ist demnach unzweifelhaft reines saures lysursaures Natron.

Das saure lysursaure Natron schmilzt bei 108—109°: 10,2 Theile des Salzes lösen sich in 1000 Theilen kalten Wassers.

Wegen seiner Eigenschaft, beim Umkrystallisiren theilweise zu dissociiren, dürfte es sich zur direkten Darstellung eines ganz reinen Präparates der Lysursäure aus dem Benzoylirungsgemisch vielleicht nicht eignen. Jedenfalls steht es in Folge dieser Eigenschaft dem sauren Barytsalz an Verwendbarkeit zur Isolirung der Säure nach.

#### Verbindungen der Lysursäure mit Strontium.

Zur Darstellung sauren lysursauren Strontians wurde eine kleine Menge sauren Natronsalzes der Lysursäure (aus der Mutterlauge) in heissem Wasser gelöst und mit einer heissen concentrirten Lösung von Strontium nitricum versetzt, die so lange mit Natr. sulfur. behandelt worden war, bis die Prüfung mit saurem chromsauren Kali und mit Kieselfluorwasserstoffsäure keinen Barytgehalt mehr ergab (s. Versuch pg. 537). Da nach längerem Abstehen nichts auskrystallisirte, so wurde nach dem Filtriren auf etwa  $\frac{1}{4}$  des Flüssigkeitsvolumens eingedampft, worauf eine sehr reichliche weisse Fällung entstand und nach vollständigem Erkalten die Flüssigkeit zu einem Brei sehr schöner Krystallnadeln erstarrte.

Nach Absaugen der Mutterlauge wurden die Salpetersäure und das Natron mit Wasser ausgewaschen, wobei das Strontiansalz der Lysursäure nicht an Menge abzunehmen scheint, und dann an der Luft getrocknet.

Das lufttrockene Salz stellt weisse, zarte Schüppchen dar, die beim Erhitzen auf dem Platinbleche schmelzen und eine ziemlich reichliche Menge weisser Asche geben. Letztere löst sich in einem Tropfen concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäurebläschen. Diese Lösung färbt die Bunsenflamme schön carminroth. Die spectroskopische Untersuchung ergibt die charakteristischen Strontianlinien.

0,0907 gr. lufttrockener Substanz verloren bei 110° nur 0,0007 gr.  $H_2O = 0,77177\%$   $H_2O$ .

0,0900 gr. bei 110° getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0094 gr.  $SrCO_3 = 0,00558$  gr.  $Sr = 6,3\%$   $Sr$ .

Supponirt man nach Analogie mit dem sauren Barytsalz die Formel:

$2(C_6H_{12}[COC_6H_5]_2N_2O_2) + (C_6H_{11}[COC_6H_5]_2N_2O_2)_2 + 2H_2O$ ,  
so berechnen sich **2,34%**  $H_2O$  und **5,827%**  $Sr$ . (für die wasserfreie Substanz).

Bei der Darstellung eines zweiten Präparates von saurem lysursauren Strontian wurde in der Weise verfahren, dass zunächst eine heisse wässerige Lösung von Strontium nitricum mittelst Natr. sulfur. von ihrem Barytgehalt befreit, klar filtrirt, bis zur Krystallisation eingedampft und nach Absaugen der Mutterlauge getrocknet wurde. Dann wurde in der Absicht, ein saures lysursaures Natron frisch darzustellen, von zwei gleichen Portionen reiner Lysursäure (je 3,42 gr.) die eine mit wenig Wasser versetzt, mittelst Natronlauge gelöst und neutralisirt, die andere dann trocken zugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt — zunächst nicht bis zum Kochen, um ein Schmelzen der Lysursäure zu vermeiden, da nach früheren Beobachtungen die geschmolzene Säure sich schwerer löst. Da aber auch auf Wasserzusatz die Lösung auf dem Wasserbade überaus schwer vor sich geht, so wird schliesslich doch über der offenen Flamme bis zum Kochen erhitzt. Die dabei zu gelben Oeltropfen schmelzende Lysursäure löste sich aber auch bei längerem Erhitzen bis zum Sieden fast gar nicht; es wird daher mit Natronlauge tropfenweise bis zur vollständigen und klaren Lösung der Lysursäure behandelt. Die alkalisch reagirende<sup>1)</sup> Flüssigkeit wird neutralisirt und nun in der Wärme mit ca. 1 gr. des gereinigten salpetersauren Strontians trocken versetzt. Letzteres löst sich beim Wiederaufkochen leicht; die klare Lösung wurde

1) Bei Zusatz von Natronlauge bis zur neutralen Reaction lösten sich die öligen Tropfen zum Theil, zum Theil wurden sie zu einer festen Masse.

heiss filtrirt und das Filtrat zur Ueberführung in saures lysursaures Strontian mit Salzsäure behandelt.

Die nach dem Erkalten sich ausscheidenden Krystalle haben Aehnlichkeit mit dem sauren Barytsalz. Nach Absaugen der Mutterlauge wird der weisse Krystallbrei mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Um die Einwirkung verschieden hoher Temperaturen auf den Krystallwassergehalt des Strontiansalzes festzustellen, erhitze ich zunächst 8 Stunden lang bei 100—110° — wobei 0,1970 gr. Substanz nur 0,0017 gr. an Gewicht verloren — und brachte dann das Salz zum Schmelzen. (Das saure lysursaure Strontian schmilzt zwischen 137 und 138°.)

Ich constatirte nunmehr eine Gewichtsabnahme von 0,0049 (statt 0,0017) gr.

Wie das saure Barytsalz, so gibt demnach das saure lysursaure Strontian sein Krystallwasser erst vollständig beim Schmelzen ab.

Bestimmt wurde als kohlensaurer Strontian:

Das Salz wurde zunächst geglüht, bis der Rückstand weiss geworden war: dann wurde zum Ersatz des Kohlensäureverlustes mit kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet, im Wasserbade eingedampft und abermals (gelinde) geglüht.

$\text{SrCO}_3 = 0,0190$  gr.

Diese Bestimmung ergab demnach folgende Werthe:

0,1970 gr. Substanz (lufttrocken) verloren beim Schmelzen:  
0,0049 gr.  $\text{H}_2\text{O} =$

gefunden: 2,487%  $\text{H}_2\text{O}$ ,

berechnet: 2,34%  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1921 gr. durch Schmelzen getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen: 0,0191 gr.  $\text{SrCO}_3 = 0,01133$  gr. Sr =  
gefunden: 5,898% Sr  
berechnet (f. d. wasserfreie Substanz): 5,827% Sr.

Der saure lysursaure Strontian löst sich (gleich dem sauren Barytsalz) im Verhältniss von 1 : 5000 Theilen Wasser (15° C.) noch nicht vollständig auf.

Darstellung neutralen lysursauren Strontians: Das neutrale Salz aus kohlensaurem Strontian<sup>1)</sup> und Lysursäure darzustellen, erwies sich wegen der Schwerlöslichkeit des ersteren in der alkoholischen Lysursäurelösung als unmöglich. — Ich versuchte darauf durch Auflösen von Lysursäure in einer wässrigen Strontianhydratlösung zum Ziele zu kommen.

Das Strontianhydrat wurde auf feuchtem Wege dargestellt durch Behandlung von Strontiumnitrat mit Natronlauge in geringem Ueberschuss: nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde abgesaugt und ausgewaschen, bis die Prüfung auf Salpetersäure das Fehlen jeglicher Spur salpetersauren Natrons ergibt.

Die Lysursäure wurde mit Wasser verrührt: nach dem Erwärmen auf etwa 50° gab ich von den Strontianhydratkrystallen so lange zu, bis auch die Säure sich vollständig gelöst hatte.

Nach dem Aufkochen wurde die alkalisch reagirende Flüssigkeit mit CO<sub>2</sub> neutralisirt, zur Zersetzung des gebildeten doppelkohlensauren Strontians wieder aufgekocht und das kohlensaure Strontian abfiltrirt. Da beim Erkalten innerhalb mehrerer Stunden keine Krystallisation erfolgt, so wird zu grösserer Concentration eingedampft: aber auch nach vierzehntägigem Abstehen ist nichts auskrystallisirt. Nach Wiederezugabe von Wasser in der Wärme wurde das Präparat syrupartig. — (Der Syrup löst sich leicht in Alkohol: diese Lösung erstarrt amorph.) — Ich dampfte den Syrup nunmehr bis zur Trockene ein, pulverisirte und trocknete über SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Das erhaltene Salz ist rein weiss und deutlich krystallinisch.

Beim Schmelzen im Luftbade verlieren 0,6265 gr. Substanz 0,0165 gr. H<sub>2</sub>O = **2,63% H<sub>2</sub>O**.

0,6100 gr. durch Schmelzen getrocknetes Salz geben 0,1170 gr. SrCO<sub>3</sub> = 0,0694 gr. Sr = **11,377% Sr**.

1) Salpetersaurer Strontian wurde mittelst verdünnter Schwefelsäure von seinem Barytgehalt befreit und mit kohlensaurem Ammonium unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällt.

Aus der Formel:  $(C_{20}H_{21}N_2O_4)_2Sr$  berechnen sich: **11,027%** Sr für das wasserfreie Salz und **2,219%**  $H_2O$  für ein Molekül Wasser.

Das dargestellte Salz ist demnach neutraler lysursaurer Strontian.

Ein Theil des zerriebenen Salzes löst sich in 15,33 Theilen Wasser von 15.<sup>o</sup> C. direkt beim Schütteln auf.

Es ist mir nicht gelungen, das saure Kalksalz der Lysursäure krystallinisch zu erhalten. Immer wieder fiel das Salz ölig aus; eine Krystallisation, die schliesslich neben den stereotypen Oeltropfen auftrat, war auf frei gewordene Lysursäure zu beziehen.

Ich beschränke mich darauf, die angewandte Darstellungsmethode anzugeben:

Eine alkoholische Lysursäurelösung wurde halbirt (A und B). A wurde zur Ueberführung in neutralen lysursaurer Kalk mit  $CaCO_3$  versetzt, die noch säurehaltige Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand, der sich in Wasser nicht löst und noch sauer reagirt, mit Kalk neutralisirt; darauf wurde filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und der ausfallende kohlen-saure Kalk durch abermaliges Filtriren eliminirt. Dieses zweite Filtrat, das neutral reagirt und sich bei der Prüfung mit oxalsaurem Ammon als kalkhaltig erweist (kohlen-saures Natron gab keine deutliche Fällung, wohl weil die Lösung stark verdünnt war), wurde bis zur Trockene eingedampft und dann mit der alkoholischen Lysursäurelösung B versetzt, in der sich der neutrale lysursaurer Kalk theilweise schon in der Kälte, sehr schnell vollständig beim Erwärmen löst. Zugabe von Wasser zu der erkalteten Lösung, bis die entstandene beim Schütteln zunächst verschwindende Trübung bleibend wird.

#### Darstellung eines Silbersalzes der Lysursäure.

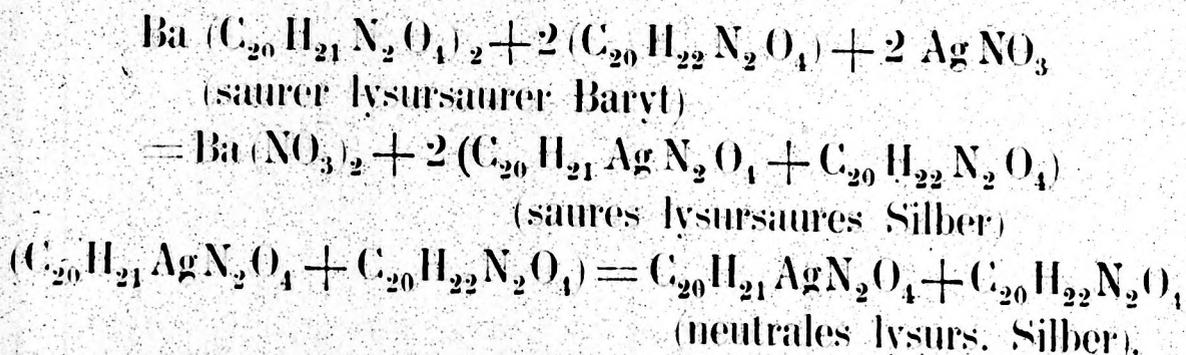
Zur Darstellung eines sauren Silbersalzes der Lysursäure wird ein wasserfreier saurer lysursaurer Baryt in wenig Alkohol gelöst und mit äquivalenten Mengen einer

alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt. Ich entwässerte das Barytsalz (Ba-Gehalt = 8,9 %) in der allein sicheren Weise durch Schmelzen im Luftbade (bei 144—150°). Es kamen 1,9470 gr. wasserfreien, sauren lysursauren Baryts zur Verwendung gegenüber 1,1610 gr. über der Flamme geschmolzenem und dann pulverisirtem Argent. nitr. krystallis., die in 100 ccm. absoluten Alkohols gelöst und zu 36,8 ccm. zu der alkoholischen, noch heissen Lösung des Barytsalzes zugegeben wurden.

Letztere erfährt schon nach Zusatz von wenigen Tropfen der Silbernitratlösung eine Trübung, die zunächst auf Schütteln verschwindet, auf Mehrzusatz von  $\text{Ag NO}_3$  aber bleibend wird, und bald hat sich ein feines, weisses, die Gefässwandung bekleidendes Pulver und daneben eine compactere rothbräunliche Pulvermasse abgesetzt.

Als ich das Präparat nach 8 Tagen (Abstehen an der Luft) wieder besichtigte, constatirte ich folgende merkwürdige Veränderung: Auf dem Boden und an der Seitenwand des Gefässes hafteten gelbe Krystalle, über denen sich eine Mutterlauge von etwa der Färbung chromsaurer Kalilösung abgesetzt hatte. Beim Aufschütteln lösen sich die Krystalle in plättchenförmigen Stücken ab: man erkennt ausser dieser Salzform noch eine zweite, die dem unbewaffneten Auge als ein compactes grauweisses Pulver erscheint. Unter dem Mikroskop lassen sich die gebildeten Krystalle in zwei durchaus verschiedene Gruppen auflösen: in feine, prismenartige Nadeln, die sich theils frei, theils zu Conglomeraten vereinigt vorfinden, und in würfelförmige Krystalle, die in Packetchen zusammenliegen. Die letzteren werden als salpetersaurer Baryt, erstere als ein Silbersalz der Lysursäure angesprochen. Beim Abdunsten des Alkohols auf dem Uhrglas entsteht ein Rand von bräunlicher, öligter Schmiere, die Lysursäure gleichsieht, wie sie bei raschem Auskrystallisiren aus ihrer alkoholischen Lösung mehrfach erhalten wurde. Dieses Abdunstungsprodukt erweckt den Gedanken, dass in dem Präparat, welches bei achttägigem Abstehen unzweifelhaft eine chemische Veränderung erfahren hatte, eine Zerspaltung des gebildeten sauren lysursauren Silbers in

neutrales Salz und freie Lysursäure stattgefunden haben könne:



Spült man einige der gelben Krystallplättchen mit Alkohol ab, so werden sie fast weiss. Die erwähnte, beim Stehen an der Luft eingetretene Farbenveränderung betrifft demnach die Mutterlauge. Ich glaubte die Erklärung für diesen Vorgang in der Annahme einer durch den Alkohol bewirkten Reduction von einer Spur in Lösung übergegangenen Silbersalzes suchen zu müssen.

Die orangefarbene Mutterlauge wird durch Filtration bei bedecktem Filter abdecantirt. Sie enthält freie Lysursäure, deren Vorhandensein in der Mutterlauge durch deutliche Trübung des Filtrats auf Zusatz von Wasser bewiesen wird. Dabei tritt wieder eine Farbenveränderung ein: das Filtrat nimmt eine Schmutzigbraunfärbung, bei längerem Stehen an der Luft eine deutliche Violettfärbung an — eine Bestätigung meiner Annahme von der Reduction einer Spur in Lösung übergegangenen Silbersalzes.

Die gewonnenen Salze wurden nunmehr auf dem Filter mit Alkohol bis zur Entfärbung ausgewaschen. Schüttelt man eines der Krystallplättchen mit Wasser im Reagensglas und filtrirt, so bleibt ungelöst auf dem Filter das Silbersalz der Lysursäure, in dem klaren Filtrat aber ist salpetersaurer Baryt nachzuweisen. Die bei der Prüfung mit kohlensaurem Ammon entstandene Trübung des Filtrats wird noch intensiver, wenn man Salzsäure zugibt, was jedenfalls auf die Bildung von Chlorsilber zu beziehen ist, da der Niederschlag nach einigem Stehen an der Luft eine schwache Violettfärbung annimmt: vielleicht participirt bei dieser stärkeren Fällung aber noch frei gewordene Lysursäure, falls dieselbe in der verdünnten Flüssigkeit nicht unausgefällt geblieben ist.

Die mit Alkohol ausgewaschenen Salze wurden zwischen Fließpapier ausgepresst, über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet, darauf gepulvert und nach Befeuchten mit Alkohol zur Abtrennung des Baryumnitrats von dem in Wasser unlöslichen oder jedenfalls äusserst schwer löslichen Silbersalz der Lysursäure mit destilliertem Wasser versetzt (s. pag. 548 die Prüfung auf die Löslichkeitsverhältnisse des dargestellten Silbersalzes). Nachdem das Wasser etwa 15 Stunden lösend eingewirkt hat, wird filtrirt. Das Filtrat enthält reichlich Baryt. Das auf dem Filter gesammelte Salz wird schliesslich noch mit Wasser ausgewaschen, bis einige Tropfen  $\text{SO}_4\text{H}_2$  keine Spur von Trübung mehr geben. Nach  $1\frac{1}{2}$ stündigem Auswaschen ist die Menge des Silbersalzes anscheinend gar nicht verringert. Das Waschwasser enthält etwas Lysursäure, von der nach Eliminirung allen Baryts noch durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ausgefällt wird.

Die schon durch den Nachweis freier Lysursäure in der Mutterlauge etc. gestützte Annahme einer Zerspaltung des gebildeten sauren lysursauren Silbers in neutrales Salz und freie Säure erwies sich bei der nachfolgenden Gewichtsanalyse als durchaus begründet.

0,1970 gr. über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (bei Abschluss von Licht) getrockneter Substanz gaben 0,0450 gr. metall. Silber<sup>1)</sup> = 22,8426% Ag.

Die Formel für das neutrale Silbersalz der Lysursäure:



0,2535 gr. über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrockneter Substanz wurden nunmehr im Vacuum von ihrem Krystallwasser befreit (vom Erhitzen wurde Abstand genommen, da sich dabei das Silbersalz zersetzen könnte) und verloren dabei 0,0050 gr.  $\text{H}_2\text{O}$  = gefunden . . . . . 1,968%  $\text{H}_2\text{O}$   
berechnet aus der Formel für  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  1,9148%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Aufbewahrung des neutralen lysursauren Silbers im Exsiccator bei Verhinderung von Lichtzutritt nimmt dasselbe eine leichte bräunliche Färbung an.

1) Der Rückstand im Porzellantiegel sieht reinweiss aus und löst sich in Salpetersäure völlig klar. Er enthält auch nicht die geringste Verunreinigung mit Baryt.

Die Löslichkeitsprüfung ergibt dieselben Resultate, wie beim sauren Baryt- und sauren Strontiansalz: das neutrale lysursaure Silber löst sich im Verhältniss von 1 : 5000 Theilen Wasser (15° C.) noch nicht vollständig auf. Das in Wasser suspendirte Salz zersetzt sich am Licht und ertheilt dem Wasser eine röthliche Farbe.

Es ist demnach das neutrale Silbersalz im Gegensatz zu allen anderen auf ihre Löslichkeit untersuchten, resp. beobachteten neutralen Salzen der Lysursäure, dem neutralen Baryt-, Strontian- und Natronsalz, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich; es concurrirt darin mit dem sauren Baryt- resp. Strontiansalz und würde sich hinsichtlich der Schwerlöslichkeit zur Isolirung der Säure sehr gut eignen. Ein Nachtheil des Silbersalzes gegenüber dem sauren Barytsalz ist aber seine Leichtzersetzlichkeit. In Betracht käme ferner, ob nicht die Reindarstellung des Ag-Salzes aus dem Benzoylirungsgemisch mit Schwierigkeiten verbunden wäre. Denn Drechsel fällt, wie ich hier ergänzend bemerken muss, die durch Benzoylirung des Lysins nach Schotten-Baumann gewonnene Lysursäure aus der alkalischen Lösung mittelst Salzsäure (als ein dickes, klebriges Oel), und das neutrale lysursaure Silber ist, wie ich festgestellt habe, in Ammoniak leicht löslich,<sup>1)</sup> so dass es auf diesem einfachen Wege des Auswaschens mit ammoniakalischem Wasser nicht von einer Verunreinigung mit Chlorsilber befreit werden könnte. Aber, wie mir Herr H. R. Beyer (jetzt in Wetzlar), dem während seiner Assistenz am Berner Laboratorium Drechsel's Versuche näher bekannt geworden sind, auf Befragen freundlichst mittheilte, lässt sich nach seinem Dafürhalten das Benzoylirungsgemisch durch einfaches wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, da seiner Erinnerung nach

---

1) Das Silbersalz löst sich in wenig Ammoniak mit gelblich-brauner Farbe völlig klar auf. Beim vorsichtigen Unterschichten der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salpetersäure bildet sich eine gelblich-weiße Zone, beim Uebersättigen eine weisslich opalisirende Trübung. Aller Wahrscheinlichkeit nach hat demnach eine Zersetzung des Salzes durch Ammoniak nicht stattgefunden. Zu einer exacteren Prüfung auf Zersetzlichkeit reichte das noch vorhandene Material nicht aus.

die organischen Bestandtheile dieses Gemisches in Wasser ganz unlöslich oder doch nur sehr wenig löslich sind, glatt und leicht von dem Gehalt an Salzsäure befreien. Das Oel (die Lysursäure), das nach der Fällung zuerst oben schwimmt, sinkt bei diesem Ausschütteln zu Boden.

Leider habe ich einen Versuch direkter Darstellung neutralen lysursauren Silbers aus Lysursäure nicht mehr vornehmen können.

Ich halte nach vorliegenden Untersuchungsbefunden für vorzugsweise zur Isolirung der Lysursäure geeignet den sauren lysursauren Baryt, der auf einfache Weise und ohne Schwierigkeit darstellbar ist, leicht und schön umkrystallisirt werden kann, in kaltem Wasser fast gar nicht und auch in kochendem nur wenig löslich ist.

Nachträglich (nach Schluss der Arbeit) bin ich in der Lage, eine Lücke in meinen Aufzeichnungen mit der Angabe ausfüllen zu können, wie Drechsel das mir zu meinen Versuchen freundlichst überlassene saure Barytsalz der Lysursäure dargestellt hat. Ich verdanke diese Kenntniss dem schon erwähnten früheren Assistenten am medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern, Herrn Beyer, dem Drechsel selbst die folgenden Angaben gemacht hat, die nach Drechsel's Tode in der von Beyer und Dr. Leon Asher besorgten deutschen Ausgabe und Neubearbeitung von Gamgee's «Physiol. Chemie der Verdauung»<sup>1)</sup> unter Rubrik «noch nicht veröffentlicht — Privatmittheilung des Herrn Prof. Drechsel (März 1896)» bekannt gegeben wurden. Ich entnehme pag. 267/268:

Die durch Benzoylisirung des Lysins nach Schotten-Baumann gewonnene Lysursäure (= Dibenzoyllysin) wurde aus der auf dem kochenden Wasserbade erhitzten alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure bis zur deutlichen Reaction auf Congo als dickes, klebriges Oel gefällt, das beim Erkalten fast fest wird; man giesst die Mutterlauge sammt der aus-

---

1) Die «Physiol. Chemie der Verdauung» v. Arthur Gamgee. Deutsche Ausgabe und Neubearbeitung von Dr. Leon Asher und H. R. Beyer. Franz Deuticke, 1897.

krystallisirten Benzoësäure ab, spült ein paar Mal mit kaltem Wasser ab, löst dann in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge bis zur ganz schwach alkalischen Reaction und fällt kochend heiss mit Chlorbaryum. Von einem etwa entstandenen Niederschlage wird abfiltrirt und dem Filtrate noch etwas Chlorbaryum zugesetzt. Darauf erhitzt man bis fast zum Kochen und setzt unter gutem Umrühren tropfenweise Salzsäure zu, bis sich Krystallnadeln zu bilden anfangen, deren Menge sich bei vorsichtigem Zusatz von mehr Salzsäure noch vermehrt und meist die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarren macht. Diese Krystalle sind saurer lysursaurer Baryt:



Drechsel reinigte das Salz durch Auswaschen mit kaltem Wasser auf dem Saugfilter, Trocknen im Luftbade (bei 110° C.) und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol mittelst Zusatz eines etwa gleichen Volumens Wasser zu dem erkalteten Filtrat.

Geschrieben im Andenken an meinen hochverehrten, verstorbenen Lehrer Prof. Dr. E. Drechsel.