

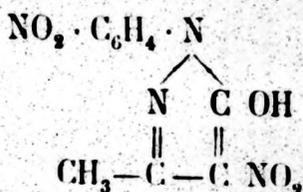
# Das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure.

Von

H. Steudel.

(Aus dem physiologischen Institut in Heidelberg.)  
(Der Redaction zugegangen am 15. December 1902.)

Die Pikrolonsäure ist zuerst von Knorr<sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Sie ist ihrer Constitution nach 1 p Nitrophenyl- 3 methyl- 4 nitro- 5 pyrazolon  $C_{10}H_8N_4O_5$



in Wasser schwer, leichter in Alkohol, leicht in Aether löslich und ähnelt in ihrem ganzen Verhalten sehr der Pikrinsäure. Von Knorr<sup>2)</sup> und seinen Schülern ist sie vielfach zur Isolirung und Identificirung von Alkoholbasen und Morpholinbasen benutzt worden, da ihre Salze besonders schön und leicht krystallisiren.

Es lag nahe, einmal das Verhalten der Hexonbasen zur Pikrolonsäure zu prüfen, da gerade die Auffindung neuer, schwerlöslicher und gut krystallisirender Salze für die bequeme Isolirung der Basen von Bedeutung ist, und es hat sich dabei herausgestellt, dass die Säure mit Arginin und Histidin, nicht mit Lysin schwerlösliche Salze bildet, die sich recht gut zur Reindarstellung der betreffenden Basen eignen.

Eine Lösung von 1 g Arginincarbonat in 50 cem Wasser wurde mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Pikrolonsäure versetzt, so lange ein Niederschlag entstand, noch ein kleiner Ueberschuss hinzugefügt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Es hatte sich dann ein reichlicher schwefelgelber Niederschlag gebildet, der aus feinen, bis 5 mm langen Nadeln bestand. Er wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt.

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 909.

2) Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 32, S. 732, 736. Liebig's Annalen, Bd. 301, S. 1; Bd. 307, S. 171; Bd. 315, S. 104.

0,1580 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 34 cem feuchten Stickstoff bei  $t = 13$  und  $p = 76,0$  cm, gleich 25,55% N.

0,1572 g gaben 34 cem N bei  $t = 16,5$  und  $p = 75,4$  cm, gleich 25,15%.

Berechnet für



25,26% N.

Gefunden:

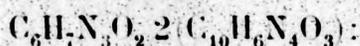
25,55% 25,15%.

Die Substanz schmilzt glatt bei 225° (uncorr.) unter Zersetzung: ihre Löslichkeit in Wasser ist sehr gering. Eine heiss gesättigte Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, es enthielten dann am nächsten Tage 20 cem Filtrat 0,0178 g Trockenrückstand, demnach würde 1 Theil Argininpikrolonat 1124 Theile Wasser zur Lösung brauchen. Die Löslichkeit in Alkohol ist noch geringer: 15 cem 96%iger Alkohol, der heiss gesättigt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen war, enthielt 0,0052 g Trockensubstanz, so dass 1 Theil Argininpikrolonat 2885 Theile 96%igen Alkohol zur Lösung gebrauchen würde.

Das Histidin liefert mit Pikrolonsäure eine Verbindung, in die ebenfalls zwei Moleküle Säure eintreten. Zur Darstellung des Salzes diente mir ein Histidinpräparat, das ich Herrn Dr. Kutscher verdanke. 1 g Histidindichlorid in 20 cem Wasser gelöst, wurde mit einer concentrirten alkoholischen Pikrolonsäurelösung ausgefällt. Der Niederschlag, der aus hellgelben, concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestand, wurde einmal aus Wasser umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgenden Werth:

0,1430 g gaben 29 cem N bei  $t = 14^{\circ}$  und  $p = 76,2$  cm, gleich 24,02% N.

Berechnet für



23,87% N.

Gefunden:

24,02%.

Mit Lysin liefert Pikrolonsäure keine schwerlösliche Verbindung.

Will man die Basen wieder von der Pikrolonsäure befreien, so braucht man nur die heissen wässerigen Lösungen der Salze mit Schwefelsäure zu versetzen. Beim Erkalten krystallisirt dann der grösste Theil der Pikrolonsäure heraus, die noch gelösten geringen Reste entfernt man durch Schütteln mit etwas Aether.