

Über einige Salze des inaktiven Ornithins.

Von

F. Weiss.

(Aus dem physiologischen Institut der Universität Heidelberg.)

Der Redaktion zugegangen am 31. März 1909.)

Seit der Aufklärung der Konstitution des Arginins durch E. Schulze und Winterstein¹⁾ hat das Interesse für das Ornithin als Bestandteil der Proteinstoffe stetig zugenommen. Immerhin sind aber die Eigenschaften dieses physiologisch so wichtigen Körpers noch wenig bekannt; besonders gilt dies von dem racemischen Ornithin, welches zuerst von E. Fischer²⁾ auf synthetischem Wege dargestellt worden ist.

Da sich nun bei unseren in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen eine hinreichende Menge inaktiven Ornithins gewinnen ließ, habe ich eine Reihe von Verbindungen desselben, die für die Erkennung dieser Base von Bedeutung sind, dargestellt.

Bisher waren folgende Verbindungen des inaktiven Ornithins bekannt: die Benzoylverbindungen (E. Fischer, s. o.); die Naphthalinsulfoverbindung und das Pikrat (Riesser³⁾); die Phenylisocyanatverbindung (Sörensen⁴⁾); das Chloraurat und das Chlorplatinat (Ackermann⁵⁾). Durch unsere vorhergehende Abhandlung⁶⁾ ist zu diesen noch das Sulfat hinzugekommen.

Direkt aus diesem Salz konnte außer der Dibenzoyl- und der Isocyanatverbindung nur ein Pikrat durch Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur konzentrierten wässerigen

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 1.

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXIV, S. 454.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XLIX, S. 210.

⁴⁾ Compt. rend. du Lab. de Carlsbourg, VI^e vol., 1^e livr.

⁵⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 310.

⁶⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LIX, S. 498.

Lösung desselben erhalten werden. Zur Darstellung aller übrigen von mir beschriebenen Verbindungen diente ausschließlich das Carbonat, das aus dem Sulfat durch Fällen der Schwefelsäure mit Baryt, Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen der filtrierten Lösung in Form eines Sirups erhalten werden konnte. Dieses Carbonat ist, wie bereits Ellinger¹⁾ nachwies, besonders in Lösung wenig beständig und in fortwährender Zersetzung begriffen, welche sich durch einen rasch auftretenden, immer intensiver werdenden, sehr unangenehmen Geruch nach Tetramethyldiamin bemerkbar macht. Es war deshalb neben der Reinheit des als Ausgangsmaterial dienenden Sulfats zur Gewinnung absolut reiner Salze ein jeweils sofortiges Verarbeiten des isolierten Carbonats unbedingtes Erfordernis.

dl-Ornithinnitrat, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$.

Ich erhielt das Salz durch vorsichtiges Neutralisieren der Carbonatlösung mit verdünnter Salpetersäure, Einengen der Flüssigkeit und Versetzen derselben mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Nach Verlauf weniger Stunden schießen kugelig angeordnete äußerst zarte Krystallnadelchen aus, die, mit 50%igem Alkohol gewaschen und getrocknet, ohne Zersetzung scharf bei 183° schmelzen. Die Substanz enthält kein Krystallwasser; aus konzentriert wässriger Lösung wird sie durch Alkohol vollständig als weißer körnig-krystallinischer schwerer Niederschlag gefällt.

0,1335 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei 11,2° T. und 746 mm B. 24,3 ccm feuchten Stickstoff.

0,1319 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1498 g CO₂ und 0,0819 g H₂O.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3$:
N = 21,49%	21,54%
C = 30,95%	30,77%
H = 6,89%	6,66%

dl-Ornithinchlorid, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

Seine Darstellung erfolgt nach Art derjenigen des Nitrats durch vorsichtiges Neutralisieren einer dl-Ornithincarbonatlösung

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. XXIX. S. 334.

mit verdünnter Salzsäure. Bei Zusatz von Alkohol zur stark eingedickten Flüssigkeit erfolgt, durch Reiben mit dem Glasstab erheblich beschleunigt, die Abscheidung des Chlorids in Form eines schneeweißen, aus feinen Nadelchen bestehenden Krystallmehls, das, mit wenig 50 volumprozentigem Alkohol gewaschen und getrocknet, den Schmelzpunkt 215° zeigt. Das Präparat führt kein Krystallwasser.

0.1945 g der bei 110° getrockneten Substanz lieferten 0.1642 g Chlorsilber, entsprechend 0.0406 Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$:
Cl = 20.87%	21.07%

0.1138 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei 11.4° T. und 746 mm B. 16,4 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet auf $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$:
N = 16.67%	16.62%

dl-Ornithinoxalat, $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot (COOH)_2$

wird erhalten durch Zusatz von Oxalsäurelösung zur Lösung des Carbonats bis zur eben schwach sauren Reaktion und Hinzufügen von Alkohol bis zur beginnenden Trübung. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich zunächst vereinzelt, dann reichlicher, an das Sulfat erinnernde, harte, sehr schön entwickelte, drusig angeordnete Krystalltafeln aus. Das mit ca. 50%igem Alkohol gewaschene, nötigenfalls aus dieser Mischung umkrystallisierte Salz schmilzt scharf bei 218° . Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0.1367 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei 10.8° T. und 746 mm B. 18,4 ccm feuchten Stickstoff.

0.1122 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0,1668 g CO_2 und 0,0752 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet auf $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot (COOH)_2$:
N = 15.98%	15.82%
C = 40.54%	40.67%
H = 7.44%	7.34%

dl-Ornithinmonopikrat, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$

Dieses bereits von Riesser (s. oben) aus dem Carbonat dargestellte Salz sei hier nochmals erwähnt, weil es auch durch Fällen der wässrigen Sulfatlösung mit alkoholischer Pikrin-

säure erhalten und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in besonders reinem Zustand in Form hellgelber glänzender Blättchen gewonnen werden kann. Der von Riesser nur unscharf gefundene Schmelzpunkt (170°) lag bei meinem Körper scharf bei 195° . Entgegen den von Riesser gemachten Beobachtungen fand ich in dieser Substanz kein Krystallwasser.

Wird das Pikrat aus seiner möglichst konzentrierten wässrigen Lösung mit Alkohol und Äther gefällt, so krystallisiert es in schön entwickelten zu Drusen vereinigten durchsichtigen rhombischen Tafeln.

0.1219 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei 11.8° T. und 745 mm B. 20 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet auf $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$:
N = 19.26%	19.39%

dl-Ornithinpicrolonat, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$.

Setzt man zu einer dl-Ornithincarbonatlösung von bekanntem Gehalt die berechnete Menge Pikrolonsäure in konzentriert alkoholischer Lösung, so scheiden sich alsbald sehr schön entwickelte, bis zu 1 cm lange, büschelig angeordnete sattgelbe Krystallnadeln ab, die das Picrolonat darstellen. Die Substanz schmilzt auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser unter lebhafter Zersetzung bei $220-221^{\circ}$. Sie enthält $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, das sie außerordentlich leicht, teilweise schon bei gelindem Erwärmen abgibt.

0.2140 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.013 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für
	$C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$:
$H_2O = 6.07\%$	6.38%

0.1368 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei 12° T. und 763 mm B. 24.6 ccm feuchten Stickstoff.

0.1344 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2242 g CO_2 und 0.0635 g H_2O .

Gefunden:	Berechnet auf $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$:
N = 21.42%	21.21%
C = 45.49%	45.45%
H = 5.24%	5.05%

dl-Ornithinacetat, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$.

Bei unseren früheren Untersuchungen hatte sich ergeben, daß das Rechts-Ornithinacetat sich zur Erkennung dieser Base besonders gut eignet, da es aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung durch Fällen mit Alkohol und Äther leicht in Krystallen vom Schmelzpunkt 161° zu erhalten ist. Ich habe daher erwartet, auch beim inaktiven Ornithin ein etwas schwerer lösliches Acetat anzutreffen, doch erwies sich dieses Salz als wenig charakteristisch. Wird seine durch Neutralisation des Carbonats mit Essigsäure erhaltene Lösung mit Alkohol bezw. einer Mischung von Alkohol und Äther bis zur starken Trübung versetzt, so scheiden sich nach längerem Stehen rechteckige, kleine, durchsichtige Täfelchen ab, in einer Ausbeute, die nicht im entferntesten der Menge des verarbeiteten Carbonats entspricht. — Läßt man obige wässrige Lösung im Exsikkator langsam über Chlorcalcium verdunsten, so schießen große, harte, aufeinandergeschichtete Tafeln aus, die trotz der Reinheit des Ausgangsmaterials mit einem braunen schmierigen Öl verunreinigt sind. Werden diese Krystalle ausgelesen und in wenig Wasser aufgenommen, und überläßt man diese Lösung nach ihrer Entfärbung mittels Tierkohle im Exsikkator der langsamen Verdunstung, so erstarrt sie schließlich zu schuppigen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $163\text{--}164^\circ$, die ein annähernd reines Präparat darstellen.

0,1077 g der bei 110° getrockneten Substanz gaben nach Dumas bei $11,5^\circ$ T. und 748,5 mm B. 13,6 ccm feuchten Stickstoff.

Gefunden:

N = 14,80%

Berechnet für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_4O_2$:

14,58%

Von weiteren Salzen seien erwähnt das

dl-Ornithinkupfersulfat, $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot CuSO_4 + H_2O$.

Wird dl-Ornithinsulfat mit einer Aufschwemmung frisch gefällten, sorgfältig gewaschenen Kupferoxydhydrats gekocht, so entsteht eine tiefblaue Lösung, die, filtriert, eingeengt und im Exsikkator der langsamen Verdunstung überlassen, zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Die bei anderen Ornithinsalzen mögliche krystallinische Fällung der konzentrierten

wässrigen Lösung mit Alkohol resp. mit Alkohol und Äther führt hier zu einer öligen Abscheidung, die erst nach langem Reiben mit dem Glasstab zu einer unansehnlichen, klumpig-körnigen Masse erhärtet.

Die durch Verdunstung der wässrigen Lösung erhaltene Krystallmasse hat 1 Molekül Krystallwasser: beim Erhitzen schwärzt sie sich und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 204—205°.

0.2874 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.012 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot CuSO_4 + 1H_2O$:
H ₂ O — 4.17%	4.07%

0.2396 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0.0458 g CuO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot CuSO_4$:
Cu — 15.19%	14.99%

dl-Ornithinkupferniträt, $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Seine Bildung erfolgt analog derjenigen der eben beschriebenen Kupfersulfatverbindung beim Kochen von dl-Ornithinniträt mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$. Auch dieses Salz krystallisiert aus Wasser ohne Mutterlauge in tiefblauen, strahlig angeordneten Krystallkrusten. Alkohol und Äther erzeugen in seiner Lösung eine zunächst schmierende, nach und nach körnig erstarrende Abscheidung.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser. Erhitzt, sintert es bei 160° und schmilzt bei 167—168°.

0.2654 g verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0052 g an Gewicht.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$:
H ₂ O — 1.95%	1.95%

0.2724 g der bei 110° getrockneten Substanz hinterließen beim Glühen 0.0481 g CuO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_{12}N_2O_2)_2 \cdot Cu(NO_3)_2$:
13.98%	14.06%

dl-Ornithinsilberniträt, $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$.

Fügt man zu einer mit Salpetersäure schwach sauer gemachten Lösung von dl-Ornithinniträt die nach obiger Formel berechnete Menge Silberniträt, dampft die Flüssigkeit auf ein

kleines Volumen ein und setzt reichliche Mengen Alkohol bezw. Alkohol und Äther bis zur stark milchigen Trübung zu, so krystallisiert die Doppelverbindung in schön entwickelten, zu Bündeln vereinigten weißen Nadeln.

Die Substanz führt kein Krystallwasser: beim Erhitzen schwärzt sie sich unter Zersetzung bei 130° und schmilzt unscharf bei 175° .

0,223 g bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0,885 g AgCl, entsprechend 0,0666 Ag.

Gefunden:	Berechnet auf $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HNO_3 + AgNO_3$:
Ag = 29,86%	29,60%

Über die Darstellung der schon von E. Fischer (s. oben) beschriebenen inaktiven Ornithursäure aus dem mir zur Verfügung stehenden Sulfat ist bereits in der vorhergehenden Abhandlung im Anschluß an die Beschreibung dieses Körpers berichtet worden. Die Gewinnung der Phenylisocyanatverbindung gelingt leicht nach dem von R. O. Herzog¹⁾ geschilderten Verfahren. Der Schmelzpunkt ihres Hydantoins liegt bei sehr vorsichtigem, langsamem Erhitzen bei 188° , wenige Grade niedriger, als ihn Sörensen (s. oben) für sein racemisches Produkt angegeben hat.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXIV, S. 525.