

Zur Kenntnis der Extraktivstoffe der Muskeln.

XIV. Mitteilung.

Über das Carnosin und Carnosinnitrat.

Von

Wl. Gulewitsch.

(Aus dem medizinisch-chemischen Laboratorium der Universität Moskau.)

(Der Redaktion zugegangen am 1. Juli 1913.)

In meinen früheren Mitteilungen¹⁾ habe ich einige Eigenschaften von Carnosin und Carnosinnitrat beschrieben. Das Carnosinnitrat, welches ich damals zu dieser Untersuchung benutzt habe, wurde durch das zweimalige Umkrystallisieren des rohen, aus dem Liebigschen Fleischextrakt isolierten Salzes gereinigt. Inzwischen hat es sich bei den in hiesigem Laboratorium von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen erwiesen, daß bei der Gewinnung von Carnosin resp. Carnosinnitrat eine Substanz durch Silbernitrat und Barythydrat mitgefällt wird, welche sich dann bei der fraktionierten Fällung der wässerigen Lösungen von Carnosin resp. Carnosinnitrat durch Alkohol sirupartig ausscheidet und das Auskrystallisieren der Carnosinpräparate unter Umständen sehr erschweren kann, während reine Carnosin- resp. Carnosinnitratlösungen beim vorsichtigen Vermischen mit Alkohol ausgezeichnet und sehr leicht krystallisieren. Obgleich das einmal zur Krystallisation gebrachte Carnosin resp. Carnosinnitrat sich weiter durch Umkrystallisieren leicht reinigen läßt, kann eine selbst geringe Beimischung dieser unbekanntes sirupartigen stark linksdrehenden Substanz den Schmelzpunkt und das spezifische Drehungsvermögen der Präparate merklich

¹⁾ Chem. Ber., Bd. 33 (1900), S. 1902. Diese Zeitschrift, Bd. 30 (1900), S. 565; Bd. 50 (1906), S. 204.

herabsetzen. Als mir später eine größere Menge von Carnosin zur Verfügung stand, und ich in der Lage war, einige physikalisch-chemische Konstanten des sorgfältig gereinigten Carnosins und Carnosinnitrats aufs neue genauer zu ermitteln, hielt ich daher so eine Untersuchung für wünschenswert; die Ergebnisse derselben sind weiter unten zusammengestellt.

Carnosinnitrat.

Zu meiner Arbeit benutzte ich 39 g Carnosinnitrat, welches teils aus dem Liebigschen Fleischextrakt, teils aus dem Ochsenfleisch durch Silbernitrat und Barythydrat auf die übliche Weise ausgeschieden worden war. Die Lösung des Salzes wurde mit Tierkohle entfärbt, filtriert und stark eingedampft. Die sich nach dem Erkalten ausgeschiedenen farblosen nadelförmigen Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen; sie schmolzen bei 213° . Aus der stark eingedampften Mutterlauge wurde eine neue Portion farbloser Nadelchen erhalten, welche abgesaugt und mit einer Mischung von 1 Teil Wasser und 3 Teilen Alkohol ausgewaschen wurden; sie schmolzen bei $212,5^{\circ}$. Die neue Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen schwach gelbliche Kryställchen mit dem Schmelzpunkt 211° .¹⁾ Für die weitere Reinigung wurden nur 2 erste Fraktionen genommen, welche zusammen 20,5 g wogen; sie wurden auch zur Löslichkeitsbestimmung benutzt.

I. Carnosinnitrat wurde in Wasser aufgeschwemmt und im Ostwaldschen Thermostaten 8 Stunden bei $25,1$ — $25,2^{\circ}$ rotiert; nach 3 Stunden wurde in die Lösung eine neue Menge fein gepulverten Salzes geschüttet. Die gesättigte Lösung wurde durch einen Wattestopfen in ein tariertes Wägegläschen herübergedrückt. 17,1277 g Lösung lieferten 8,3952 g des bei 110 — 115° getrockneten Rückstandes.

II. Die gesättigte Lösung wurde wie in I., aber unter 24stündigem Rotieren dargestellt. Aus 16,0750 g Lösung resultierten 7,8834 g Rückstand.

Folglich lösen 100 g Wasser bei $25,1$ — $25,2^{\circ}$ 96,1 resp.

¹⁾ Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen wurden nach dem Auskrystallisieren zwei weiterer Portionen Carnosinnitrat 0,9 g Methylguanidinnitrat mit dem Schmelzpunkt 150° isoliert.

96,2 g Carnosinnitrat oder 1 g Salz löst sich in 1,040 resp. 1,039 g Wasser.

Carnosinnitrat scheidet sich aus einer erkaltenden wässrigen Lösung ohne Krystallwasser aus.

III. 0,9265 g der lufttrockenen Verbindung verloren im Vakuum-exsikkator 0,0038 g = 0,4% ihres Gewichtes, während der Wassergehalt für $C_9H_{14}N_4O_5 \cdot HNO_3 + H_2O$ zu 5,9% berechnet ist.

Die beiden ersten vereinigten Fraktionen von Carnosinnitrat wurden aus erkaltender wässriger Lösung nochmals umkrystallisiert, wobei sich 7 g schneeweiße Trichite (A) ausgeschieden, welche abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurden. Beim Vermischen der Mutterlauge mit Waschkohol entstand ein breiartiger Niederschlag (B), welcher abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen wurde; er wog 9 g.

Aus stark eingeengten wässrigen Lösungen scheidet sich das Carnosinnitrat in 1—2 mm langen nadelförmigen Kryställchen resp. Trichiten aus. Läßt man weniger konzentrierte wässrige Lösungen erkalten oder versetzt man eine heiße wässrige Lösung reinen Carnosinnitrats mit Alkohol bis zur schwachen bleibenden Trübung, bekommt man sehr hübsche große sternförmige Drusen von nadelförmigen, einige Millimeter langen Krystallen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt das Carnosinnitrat Nadeln oder lange und schmale Prismen resp. Tafeln, welche rechteckig oder schief abgeschnitten oder keilförmig zugespitzt sind; die langen Kanten des aus minder reinen Lösungen auskrystallisierten Carnosinnitrats sind bisweilen konkav. Die Auslöschung ist der längeren Kante parallel; der Länge nach können die Krystalle sowohl positiv, wie auch negativ sein; jene Krystalle sind die häufiger vorkommenden.

Das reine Carnosinnitrat schmilzt im Rothschen Apparat bei 219° unter starker Zersetzung; im Thieleschen Blocke wurde der Zersetzungspunkt 222° (korr.) aufgefunden. Die wässrige Lösung des Carnosinnitrats hat eine schwach saure Reaktion auf Lackmuspapier und schmeckt schwach salzartig, zugleich sehr schwach bitterlich.

Die Fraktionen (A) und (B) wurden polarisiert.

Die Polarisationsbestimmungen IV—XIV wurden mit einem kleineren Lippichschen Apparate von Schmidt und Haensch ausgeführt; als Lichtquellen dienten dabei: 1. eine Natriumlampe mit einem Kaliumbichromatlichtfilter für die Wellenlänge $\lambda = 589 \mu\mu$ und 2. die Siedentopfsche Quecksilberbogenlampe, welche bei der Benutzung von speziellen Lichtfiltern ein intensives grünes monochromatisches Licht von $\lambda = 546 \mu\mu$ und ein viel schwächeres blauvioletttes Licht von $\lambda = 436 \mu\mu$ liefert. Für die Polarisierungen XX—XXVI diente mir ein großer Lippichscher Apparat von Schmidt und Haensch mit der Spektralreinigung des von der Natriumlampe resp. von der Quecksilberlampe erzeugten Lichtes. Die Länge der mit Wasserumspülung versehenen Röhren dieses Polarisationsapparates wurde von Herrn Prof. Dr. P. Lasarew mit Hilfe eines Komparators justiert und bei 19° bis auf $-0,01$ bis $-0,02\%$ ihres Betrages richtig gefunden; Herrn Prof. Dr. P. Lasarew erlaube ich mir auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen. Alle bei den Polarisationsbestimmungen ausgeführten Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert; das spezifische Gewicht des Carnosinnitrats beträgt 1,45, das des Carnosins 1,42.

IV. 1,5909 g Carnosinnitrat wurden in Wasser zu 19,8919 g gelöst. Die Lösung hatte $d_4^{19} = 1,0302$ und zeigte bei $l = 2$ dm $\alpha_D^{19} = +3,75^\circ$. (Der größte Fehler der Einzelablesung war dabei $\pm 0,02^\circ$).

V. 0,9172 g Substanz in Wasser zu 18,0370 g gelöst; $d_4^{20} = 1,0182$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20} = +2,41^\circ (\pm 0,015^\circ)$; $\alpha_{546}^{20} = +2,885^\circ (\pm 0,005^\circ)$.

VI. 4,7143 g der Lösung IV = 0,3770 g Carnosinnitrat wurden mit Wasser zu 25,4920 g verdünnt; $d_4^{20} = 1,0041$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,715^\circ (\pm 0,015^\circ)$.

VII. 0,3224 g Carnosinnitrat in Wasser zu 22,4788 g gelöst; $d_4^{20} = 1,0038$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,695^\circ (\pm 0,01^\circ)$.

VIII. 0,4598 g Carnosinnitrat in 8,9 ccm 2,9-norm.-Salpetersäure gelöst. Das Gesamtgewicht der Lösung 10,2254 g; $d_4^{20,5} = 1,1086$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20,5} = +0,675^\circ (\pm 0,01^\circ)$.

IX. 0,9557 g Carnosinnitrat in 2,98 ccm (für 1 Mol. berechnet) 1,1079-norm.-Salpetersäure gelöst; die mit Wasser verdünnte Lösung reagierte auf Kongopapier deutlich, obgleich nicht stark. Das Gesamtgewicht der Lösung 11,8725 g; $d_4^{20} = 1,0370$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +1,01^\circ (\pm 0,015^\circ)$.

Die aus diesen Bestimmungen berechneten Werte für das spezifische Drehungsvermögen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Spezifisches Drehungsvermögen von Carnosinnitrat.

Nr. der Beobachtung	p %	c %	Mol HNO ₃	$[\alpha]_D^t$	$[\alpha]_{546}^t$	$[M]_D^t$	$[M]_{546}^t$	$[\alpha]_{546}^t - [\alpha]_D^t$	$\frac{[\alpha]_{546}^t}{[\alpha]_D^t}$
IV	7,998	8,240	—	+ 22,8°	—	65,9°	—	—	—
V	5,085	5,178	—	23,3	+ 27,86°	67,3	80,5°	4,6°	1,20
VI	1,479	1,485	—	24,1	—	70	—	—	—
VII	1,434	1,439	—	24,1	—	70	—	—	—
VIII	4,497	4,986	16¼	13,5	—	39,0	—	—	—
IX	8,050	8,348	1	12,1	—	35,0	—	—	—

Die Fraktion (B) von Carnosinnitrat (S. 3) wurde ebenfalls polarisiert.

X. 1,1140 g Substanz wurden in Wasser zu 14,6515 g gelöst; $d_4^{19,5} = 1,0286$ g; $l = \text{dm}$; $\alpha_4^{19,5} = +1,735^\circ (\pm 0,01^\circ)$.

Aus diesen Werten folgt: $p = 7,603\%$; $c = 7,820\%$; $[\alpha]_D^{19,5} = +22,2^\circ$.

Da das spezifische Drehungsvermögen der Fraktion (B), welche aus der Mutterlauge von (A) ausgeschieden wurde, nur um $0,6^\circ$ niedriger war als das spezifische Drehungsvermögen von (A), darf man diese letzte Fraktion, welche beim wiederholten Umkrystallisieren von 39 g schon ziemlich reinem Carnosinnitrat in einer Menge von nur 7 g erhalten wurde, als rein betrachten.

Um die oben zusammengestellten Werte des spezifischen Drehungsvermögens zu vervollständigen, mögen noch die Polarisationen angeführt werden, welche mit einem dritten Präparate von Carnosinnitrat ausgeführt wurden.

XI. 0,8549 g Carnosinnitrat wurden in Wasser gelöst; das Gesamtgewicht der filtrierten Lösung = 10,5584 g; $d_4^{19} = 1,0306$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{19} = +1,88^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{546}^{19} = +2,255^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{436}^{19} = +3,99^\circ (\pm 0,20^\circ)$.

XII. 4,4186 g der Lösung XI = 0,3580 g Carnosinnitrat wurden mit Wasser zu 10,9528 g verdünnt; $d_4^{15,5} = 1,0120$; $l = 1 \text{ dm}$; $\alpha_D^{15,5} = +0,78^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{546}^{15} = +0,955^\circ (\pm 0,005^\circ)$; $\alpha_{436}^{15,5} = +1,70^\circ (\pm 0,11^\circ)$.

¹⁾ Vgl.: E. Deussen, Journ. für prakt. Chem. [2], Bd. 85, S. 484; Bd. 86 (1912), S. 425; Bd. 87 (1913), S. 96.

XIII. 8,8414 g der Lösung XII = 0,2890 g Carnosinnitrat wurden mit Wasser zu 19,5336 g verdünnt; $d_4^{17} = 1,0046$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{17,5} = +0,72^\circ$ ($\pm 0,015^\circ$); $\alpha_{546}^{16,5} = +0,87^\circ$ ($\pm 0,015^\circ$); $\alpha_{436}^{17} = +1,48^\circ$ ($\pm 0,11^\circ$).

XIV. 3,7678 g der Lösung XI = 0,3052 g Carnosinnitrat wurden mit 16,0 ccm 1,1079-norm.-Salpetersäure versetzt (für 1 Mol. sind 0,95 ccm berechnet); das Gesamtgewicht = 20,3774 g; $d_4^{17} = 1,0358$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{17} = +0,38^\circ$ ($\pm 0,005$); $\alpha_{546}^{16,5} = +0,465^\circ$ ($\pm 0,015^\circ$); $\alpha_{436}^{16,5} = +0,92^\circ$ ($\pm 0,08^\circ$).

Nr. der Beobachtung	p %	c %	Mol HNO ₃	$[\alpha]_D^t$	$[\alpha]_{546}^t$	$[\alpha]_{436}^t$	$[M]_D^t$	$[M]_{546}^t$	$[M]_{436}^t$	$[\alpha]_{546}^t - [\alpha]_D^t$	$\frac{[\alpha]_{546}^t}{[\alpha]_D^t}$
XI	8,101	8,349	—	+ 22,5°	+ 27,0°	+ 48°	65,0°	78,0°	139°	4,5°	1,20
XII	3,269	3,308	—	23,6	28,9	51	68,2	83,5	147	5,3	1,22
XIII	1,480	1,487	—	24,2	29,3	50	70	84	145	5,1	1,21
XIV	1,498	1,552	16,8	12,2	15,0	30	35,3	43	87	2,8	1,23

Diese 2 Tabellen zeigen somit unzweideutig, daß das spezifische Drehungsvermögen des Carnosinnitrats mit der Verdünnung seiner wässerigen Lösungen ein wenig steigt, und daß ein Zusatz von Salpetersäure das Drehungsvermögen des Carnosinnitrats stark herabsetzt.

Carnosin.

16,8 g Carnosinnitrat, welches bei $c = 8,2\%$ $[\alpha]_D = +22,4^\circ$ zeigte, wurden in 2 l Wasser gelöst, mit 25%iger Phosphorwolframsäure vorsichtig ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt, sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und auf die übliche Weise mit chemisch reinem Barythydrat zersetzt. Die mit Kohlensäure gesättigte Lösung wurde auf dem Wasserbade stark eingengt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung infolge der Ausscheidung zahlreicher Krystallwarzen, die aus mikroskopischen Nadelchen resp. Trichiten bestanden. Der Niederschlag wurde abgesaugt. Das erhaltene Carnosin war krystallwasserfrei.

XV. 2,8467 g der zwischen Filtrierpapier abgepreßten Substanz verloren bei 112° 0,0193 g = 0,7%, während für $C_9H_{14}N_2O_5 + H_2O$ 7,4% Krystallwasser berechnet sind. Das von einer großen Menge mikroskopischer Nadelchen aufgesaugte Wasser läßt sich schwer durch das Abpressen entfernen.

XVI. Zur Löslichkeitsbestimmung wurde die Substanz im Ostwaldschen Thermostaten 25 Stunden bei 24,9–25,0° rotiert; vgl. die Bestimmung I (S. 2). 9,8460 g Lösung lieferten 2,3449 g des bei 115° getrockneten Rückstandes.

100 g Wasser lösen bei 24,9–25,0° 31 g Carnosin resp. 1 g Carnosin löst sich in 3,2 g Wasser.

Das auskristallisierte Carnosin wurde in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen.

XVII. Mit dem durch Alkohol ausgefällten Carnosin wurde die Löslichkeitsbestimmung bei 24,9° wiederholt, wobei aus 21,4203 g Lösung 5,2385 g des bei 115° getrockneten Rückstandes resultierten.

100 g Wasser lösen bei 24,9° 32 g Carnosin resp. 1 g Carnosin löst sich in 3,1 g Wasser.

Das durch Alkohol gefällte Carnosin wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol aufs neue gefällt.

XVIII. 3,9943 g Carnosin wurden in Wasser zu 32,0724 g gelöst; $p = 12,454\%$; $d_4^{20,0} = 1,0427$; $c = 12,986\%$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20,1} = +5,395^\circ$ ($\pm 0,02^\circ$); $\alpha_{546}^{20,0} = +6,495^\circ$ ($\pm 0,005^\circ$).

$$[\alpha]_D^{20,1} = +20,77^\circ; [\alpha]_{546}^{20,0} = +25,01^\circ.$$

Die Substanz schmolz in dem auf ca. 235° vorgewärmten Thiele-schen Apparat bei 248,5–250° unter starker Zersetzung. Wie die Polarisation und der Schmelzpunkt zeigen (vgl. weiter unten), war die Substanz schon rein.

Diese Carnosinportion wurde noch zweimal aus konzentrierter wässriger Lösung durch Alkohol gefällt, wobei schließlich die Portion (A) und die alkoholische Mutterlauge erhalten wurden, welche nach dem Eindampfen und Vermischen mit absolutem Alkohol durch die ausgeschiedenen Nadelchen und Trichite (B) erstarrte.

Beim Fällen seiner Lösungen mit Alkohol erwies sich das Carnosin als ein in verdünntem Alkohol merklich löslicher Körper: z. B. schied eine 9%ige wässrige Carnosinlösung beim Versetzen mit etwa 8 Volumen absolutem Alkohol nur 65% der gesamten Carnosinmenge aus, während 35% in der Lösung geblieben waren. Beim vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol zur heißen wässrigen Lösung des Carnosins bis zur bleibenden Trübung scheiden sich beim Stehen pracht-

volle schneeweiße, aus zusammengewachsenen Nadeln bestehende und bis $1\frac{1}{2}$ ccm im Querschnitt betragende Rosetten und kleinere blumenkohlartige Drusen aus. Die nadelförmigen Krystalle zeigen unter dem Polarisationsmikroskop die parallele Auslöschung und sind der Länge nach positiv.

Das Carnosin schmilzt in dem auf 230° vorgewärmten Thieleschen Blocke bei $246-250^{\circ}$ unter starker Zersetzung; der Zersetzungspunkt des Carnosins kann je nach den Bedingungen des Erwärmens etwas variieren. Die beim Schmelzen des Carnosins entweichenden Dämpfe zeigen eine starke Pyrrolreaktion mit einem mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Fichtenspan.

In reinem Carnosin wurde der Stickstoffgehalt bestimmt.

XIX. 0,1091 g Substanz lieferten beim Verbrennen 24,95 ccm N bei $24,5^{\circ}$ und 748 mm Bar.

Gefunden:	Berechnet für
XIX.	$C_9H_{14}N_4O_3$:
N = 24,9%	24,8%.

Das Carnosin schmeckt fade und reagiert stark alkalisch; eine 0,004 norm. wässrige Carnosinlösung zeigt noch eine sehr schwache alkalische Reaktion. Eine wässrige Carnosinlösung (1 : 10) wird durch folgende Reagenzien nicht gefällt: Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, diese zwei Reagenzien und Salzsäure, Bleizucker, Bleiessig, Quecksilberkaliumjodid und Salzsäure; Quecksilberoxydulnitrat liefert einen geringen, rasch grau werdenden Niederschlag; Kaliumwismutjodid erzeugt eine geringe Fällung, welche sich bald in sehr kleine ölige Tröpfchen verwandelt; eine wässrige Lösung der Goldchlorwasserstoffsäure (1 : 4) gibt einen mäßigen gelblichen, bald sich verharzenden Niederschlag; mit einer alkoholischen Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure (1 : 4) entsteht kein Niederschlag sogleich nach dem Vermischen, beim längeren Stehen aber scheiden sich kurze kleine orangefarbige Prismen aus, welche sich in Wasser leicht lösen; eine gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung liefert einen sehr geringen Niederschlag, welcher sich in einem Überschusse der Pikrinsäure wieder auflöst. Tannin und Phosphormolybdänsäure erzeugen sehr starke Fällungen; eine $\frac{1}{2}$ %ige wässrige Carnosinlösung wird durch Tannin

ebenfalls reichlich gefällt; eine verdünntere Carnosinlösung (1 : 1100) gibt mit Tannin weder einen Niederschlag, noch eine Trübung, während die Phosphormolybdänsäure darin eine starke Trübung hervorruft und selbst in einer Carnosinlösung 1 : 5600 noch ein schwaches Opalisieren entstehen läßt.¹⁾ Die Fällbarkeit der Carnosinlösungen durch die Phosphorwolframsäure wird durch die Gegenwart der Acetate stark beeinträchtigt, sodaß bei einer größeren Menge des essigsauren Natrons ein großer Überschuß der Phosphorwolframsäure und ein starkes Ansäuern mit Schwefelsäure zur Erzeugung eines Niederschlags notwendig sind; die Anhäufung der Acetate in der mit Phosphorwolframsäure zu fällenden Flüssigkeit ist somit möglichst zu vermeiden. In heißem Wasser ist das Carnosinphosphorwolframat schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in mikroskopischen kurzen Täfelchen und Prismen aus; in Acetonwasser ist es leicht löslich.

Die Carnosinfraktionen (A) und (B) wurden polarisiert.

XX. 1,3243 g Carnosin (A) wurden in Wasser zu 10,6798 g gelöst; $d_4^{20,0} = 1,0423$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19,9} = +2,71^\circ (\pm 0,03^\circ)$; $\alpha_{546}^{20,2} = +3,27^\circ (\pm 0,01^\circ)$.

XXI. 8,4564 g der Lösung XX = 1,0486 g Carnosin wurden mit Wasser zu 18,6418 g verdünnt; $d_4^{20,3} = 1,0179$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20,2} = +2,415^\circ (\pm 0,015^\circ)$; $\alpha_{546}^{20,2} = +2,90^\circ (\pm 0,005^\circ)$; $\alpha_{436}^{20,4} = +5,26^\circ (\pm 0,15^\circ)$.

XXII. 0,3051 g Carnosin (A) wurden in Wasser zu 10,7103 g gelöst; $d_4^{20,1} = 1,0082$; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20,1} = +0,605^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{546}^{20,1} = +0,725^\circ (\pm 0,005^\circ)$; $\alpha_{436}^{20,2} = +1,315^\circ (\pm 0,03^\circ)$.

XXIII. 10,2452 g der Lösung XXII = 0,2919 g Carnosin wurden mit Wasser zu 43,8474 g verdünnt; $d_4^{20,2} = 1,0005$; $l = 6$ dm; $\alpha_D^{20,1} = +0,85^\circ (\pm 0,02^\circ)$; $\alpha_{546}^{20,1} = +1,03^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{436}^{20,1} = +1,86^\circ (\pm 0,05^\circ)$.

XXIV. 0,9193 g Carnosin (B) wurden in Wasser zu 16,3286 g gelöst; $d_4^{19,9} = 1,0180$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{19,9} = +2,41^\circ (\pm 0,02)$; $\alpha_{546}^{19,9} = +2,915^\circ (\pm 0,005^\circ)$; $\alpha_{436}^{19,9} = +5,17^\circ (\pm 0,07^\circ)$.

XXV. 6,5871 g der Lösung XXIV = 0,3709 g Carnosin wurden mit Wasser zu 13,0784 g verdünnt; $d_4^{19,9} = 1,0082$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{19,9} = +1,19^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{546}^{19,9} = +1,445^\circ (\pm 0,005^\circ)$.

¹⁾ Über einige andere Reaktionen des Carnosins vgl.: S. Demjanowski, Diese Zeitschrift, Bd. 80, S. 214 u. 216 (1912).

Aus diesen Bestimmungen werden Werte berechnet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Spezifisches Drehungsvermögen von Carnosin.

Nr. der Beobachtung	p %	c %	$[\alpha]_D^t$	$[\alpha]_{546}^t$	$[\alpha]_{436}^t$	$[M]_D^t$	$[M]_{546}^t$	$[M]_{436}^t$	$[\alpha]_{546}^t - [\alpha]_D^t$	$\frac{[\alpha]_{546}^t}{[\alpha]_D^t}$
XX	12,400	12,925	+ 21,0°	+ 25,30°	—	47,5°	57,18°	—	4,3°	1,20
XXI	5,625	5,726	21,1	25,32	+ 46°	47,7	57,22	104°	4,2	1,20
XXII	2,849	2,872	21,1	25,2	45,8	47,7	57,0	104	4,1	1,19
XXIII	0,666	0,666	21,3	25,8	47	48	58,3	106	4,5	1,21
XXIV	5,630	5,731	21,0	25,43	45,1	47,5	57,47	102	4,4	1,21
XXV	2,836	2,859	20,8	25,27	—	47,0	57,1	—	4,5	1,21

Das freie Carnosin besitzt somit zum Unterschied von seinem Nitrat ein fast konstantes spez. Drehungsvermögen, welches nur sehr wenig mit einer ca. 20fachen Verdünnung der Lösung steigt. Das polarisierte Carnosin darf als ganz rein angesehen werden, da die zwei untersuchten Fraktionen (A) und (B) denselben Wert des spez. Drehungsvermögens zeigen,¹⁾ der Differenzwert und der Dispersionskoeffizient der beiden Fraktionen konstant sind, und $[\alpha]$ des auf S. 7 beschriebenen Carnosinpräparates durch die zweimalige Fällung mit Alkohol fast gar nicht geändert worden ist. Durch die Vergleichung der Werte des Drehungsvermögens von Carnosin und seinem Nitrat ist die Vermutung gerechtfertigt, daß das Ansteigen des Drehungsvermögens mit der Verdünnung der Lösungen von Carnosinnitrat und das bedeutende Fallen dieses Wertes beim Zufügen von Salpetersäure nicht durch die hydrolytische, sondern durch die elektrolytische Dissoziation des Salzes veranlaßt werden: hat doch das Carnosin ein kleineres Drehungsvermögen wie sein Nitrat.

Aus dem polarisierten reinen Carnosin wurde nun das Nitrat dargestellt.

¹⁾ Die Bestimmungen von $[\alpha]_{436}$ konnten wegen der geringeren Intensität des blauviolettten Lichtes nicht mit demselben Genauigkeitsgrad ausgeführt werden wie die von $[\alpha]_D$ und $[\alpha]_{546}$.

XXVI. 1,0407 g Carnosin wurden in ca. 5 ccm Wasser gelöst, mit der äquimolekularen Menge (4,15 ccm) 1,1079-norm.-Salpetersäure versetzt, und der heißen Lösung Alkohol bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. Nach dem Erkalten schieden sich prachtvolle kugelförmige Drusen von nadelförmigen Krystallen aus. Die abgesaugten Krystalle wurden im Vakuumexsikkator getrocknet und polarisiert. 0,6536 g Carnosinnitrat wurden in Wasser zu 14,3698 g gelöst; $d_4^{20,2} = 1,0161$; $l = 2$ dm; $\alpha_D^{20,1} = +2,175^\circ (\pm 0,01^\circ)$; $\alpha_{546}^{20,2} = +2,585^\circ (\pm 0,005^\circ)$; $\alpha_{436}^{20,3} = +4,57^\circ (\pm 0,03^\circ)$.

Daraus werden folgende Werte berechnet: $p = 4,548\%$; $c = 4,621\%$; $[\alpha]_D^{20,1} = +23,5^\circ$; $[\alpha]_{546}^{20,2} = +27,97^\circ$; $[\alpha]_{436}^{20,3} = +49,6^\circ$. Die Übereinstimmung mit den oben (S. 5) angegebenen Werten des spez. Drehungsvermögens von Carnosinnitrat ist somit eine sehr gute und beweist, daß gar keine Racemisierung bei der Darstellung des Carnosins aus seinem Nitrat statt gehabt hat.