

oder allein vorhanden zu sein, als sich bei oxydierenden Reactionen zu bilden. Auch aus Pseudopurpurin erhält man, wenn auch weniger glatt unter denselben Bedingungen Purpuroxanthincarbonensäure.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

156. V. Griessmayer: Ueber die Peptone der Würzen.

(Eingegangen am 23. März.)

Bei der Unklarheit, welche über die Individualität der Peptone und Parapeptone noch immer herrscht, musste es als ein erfreulicher Fortschritt begrüsst werden, dass v. Gorup-Besanez die Biuretreaction als charakteristisch für die Peptone im Gegensatze zu den Parapeptonen und Eiweissstoffen bezeichnete. Es knüpfte sich daran sofort die Hoffnung, durch dieses Mittel auch über die Peptone aus dem Pflanzenreiche, über die Proteine der Würzen und des Bieres näheren Aufschluss zu erhalten. Eine in dieser Richtung angestellte Untersuchung versprach um so eher zu Resultaten zu führen, als v. Gorup-Besanez noch ausserdem dargethan hatte, dass sich im Darmmalze ein peptonisirendes Ferment vorfinde.

Es war klar, dass nach diesen Daten in normal dargestellter Würze Peptone sich vorfinden und mittelst Natronlauge und Kupfersulfat nachgewiesen werden müssten.

Im Verlaufe dieser Abhandlung wird sich zeigen, in wie weit diese Voraussetzungen in Erfüllung gingen.

I.

Würze aus älterem Darmmalze einer hiesigen Malzfabrik wurde in der Art bereitet, dass man 100 gr. Malz in fein geschnittenem Zustande mit 500 Cc. Wasser im Wasserbade bei steigender Erwärmung 2—3 Stunden digerirte und die Operation bei einer Maximaltemperatur von 56—58° R. beendigte. Dann wurde die Maische filtrirt und das Filtrat in einer Porcellanschale über freiem Feuer gesotten circa $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Nach erfolgter Ausscheidung der Proteine — oder um technisch zu sprechen: nachdem sich die Würze gebrochen hatte — wurde filtrirt. Die so gewonnene Würze verhielt sich in folgender Weise.

1) 3 Cc. derselben wurden mit 1 Cc. Natronlauge und einigen Tropfen einer bis zur Farblosigkeit verdünnten Kupfersulfatlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich hiermit graugrün, bei weiterem Zusatze von Kupfersulfat mehr blaugrün. Da zu vermuthen war, dass die gesuchte Peptonreaction durch anderweitige Würzebestandtheile verdeckt werde, so suchte man etwa vorhandenes Pepton rein zu gewinnen. Es wurde daher

2) eine grössere Menge Würze mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, in Wasser gelöst und wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde nun in Wasser gelöst und gab folgende Reactionen.

- a. mit Natronlauge und Kupfersulfat (in obiger Verdünnung) mehr blau als blauviolett;
- b. mit Tannin dicken Niederschlag;
- c. mit schwefelsaurem Natron und Essigsäure erbitzt, beim Erkalten zuerst Trübung, dann voluminösen Niederschlag;
- d. mit Ferrocyankalium und Essigsäure dicken Niederschlag;
- e. mit Millon's Reagens rothe Färbung.

Das Filtrat von der ersten Fällung mit Alkohol gab noch voluminöse Niederschläge mit Gerbsäure, sowie mit Eisenchlorid; die letztere war aber nicht schwarz und sowohl im Ueberschusse von Eisenchlorid als in Salzsäure löslich; nicht aber in Essigsäure.

Nach den gewöhnlichen Annahmen sind die Parapeptone nicht durch Alkohol fällbar und geben die Peptone keine Reaction weder mit Millon's Reagens noch mit Eisenchlorid. Andererseits nimmt man jedoch an, dass die Peptone links polarisiren. Aber eine optische Untersuchung der, wie oben angeführt, von Maltose und Dextrin gereinigten und in Wasser gelösten Proteïne zeigte beim Polarisiren vollständige Inactivität. Ich will hier gleich hinzufügen, dass auch der alkoholische, mit Kohle entfärbte Malzauszug, sowie die Proteïne des Bierextractes die gleiche optische Neutralität zeigen. Wenn man daher zunächst der Ansicht sich zuneigte, dass in der Alkoholfällung ein Gemenge von Pepton und durch die Acidität der Würze mitgefälltem Parapepton vorliege, so spricht doch wieder gegen diese Auffassung: 1) der Nichteintritt der Biuretreaction, 2) die optische Inactivität.

II.

Würze aus demselben Malze wurde in 3 Fractionen mit absolutem Alkohol gefällt und jede Fraction für sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt.

Erste Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure gekocht flockige Ausscheidung; mit verdünntem Eisenchlorid Opalescenz (mit gewöhnlichem Fe, Cl_2 nichts); mit Ferrocyankalium und Essigsäure schwache Opalescenz; mit Bleizucker dicke Trübung; mit Gerbsäure starke Opalescenz; mit Millon's Reagens zweifelhafte Reaction.

Zweite Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure starke Fällung; mit Chlornatrium und Essigsäure Trübung; mit Millon rothe Flocken; mit Gerbsäure und Bleizucker schwache Opalescenz.

Dritte Fällung: Mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Natriumsulfat sofort beim Erhitzen starke Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure bleibt; mit Eisenchlorid dicke, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Trübung; mit Ferrocyankalium und Essigsäure sofort entschiedene Trübung, später Niederschlag; mit Millon sofort rothe Flocken; mit Gerbsäure und Bleizucker dicke Niederschläge.

III.

Gekochte und filtrirte Würze aus Gec'men-Malz wurde mit Alkohol von 92 pCt. gefällt und die Fällung wiederholt wie oben behandelt. Die wässrige Lösung der Proteine verhielt sich in folgender Weise. Im Polarisoskop $\alpha = \text{Null}$; mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts, mit viel Kupfersalz blau; mit Natriumsulfat und Essigsäure beim Kochen voluminöse Fällung; mit Ferrocyankalium und Essigsäure nichts; mit Eisenchlorid schwache Opalescenz; mit Millon roth; mit Bleizucker Opalescenz; mit Bleiessig, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydulnitrat Trübung und Ausscheidung feiner Flocken.

Aus obigen Daten lässt sich die Annahme ableiten, dass die Proteine der Würze aus 2 Individuen bestehen: 1) aus Malzpepton, das sich von gewöhnlichem Pepton durch die Fällbarkeit mit Natriumsulfat und Essigsäure, durch optische Inactivität und durch Indifferenz gegen die Biuretreaction unterscheidet und 2) aus Malzparapepton, das sich vom gewöhnlichen Parapepton durch Fällbarkeit mit Alkohol und durch optische Inactivität unterscheidet.

IV.

300 Cc. Bier wurden mit 150 gr. Ammonsulfat stark geschüttelt und nach dem Absetzen filtrirt.

Das Filtrat gab mit Natriumsulfat und Essigsäure einen voluminösen Niederschlag, ebenso mit Gerbsäure; mit Natronlauge und Kupfersulfat, sowie mit Eisenchlorid natürlich keine Reaction.

Der Niederschlag wurde zunächst mit Alkohol digerirt und dann filtrirt. Dieses Filtrat gab mit Natronlauge und Calciumsulfat nichts; mit Eisenchlorid starke, weisse Trübung; mit Millon rothen Niederschlag, mit Gerbsäure starken Niederschlag.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand wurde in Wasser gelöst und gab mit Natronlauge und Calciumsulfat einen unbestimmbar röthlichen Ton; mit Eisenchlorid und Gerbsäure dicke Niederschläge; mit Millon starke Reaction.

Es scheinen daher im Bier ebenfalls Malzpepton und Malzparapepton anwesend zu sein.

V.

Es wurde nunmehr die Einwirkung verschiedener Pepsinsorten auf mehrere Proteine untersucht, um den Charakter der hieraus resultirenden Verdauungsprodukte festzustellen.

A. Eiweiss wurde mit Pepsin (aus der Storchapotheke) und zweiprocentiger Salzsäure 4—6 Stunden im Wasserbade bei 30—40° R. digerirt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rosenrothe Färbung, die bei Zusatz von mehr Sulfat rothviolett und dann blauviolett wurde; mit Eisenchlorid nach der Neutralisation nichts; mit Gerbsäure Niederschlag; mit Millon's Reagenz nach der Neutralisation rothe Flocken; mit Bleiessig starken Niederschlag; mit Bleizucker beim Einfall Niederschlag, der gleich darauf verschwindet; mit Natriumsulfat und Essigsäure starken Niederschlag; mit Ferrocyankalium und Essigsäure schwache Trübung; mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols starke, wieder verschwindende Trübung; mit Alkohol und Aether dicke, anhaltende Trübung von suspendirtem Niederschlag, der sich allmählig absetzt.

B. Mit demselben Pepsin und Salzsäure wurden durch Ammonsulfat aus Würze gefüllte Proteine 2—3 Stunden behandelt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat röthlich-rothviolett, mit mehr Sulfat violett.

C. Dieselben Proteine wurden mit Ueberschuss von Pepsin (+ H Cl) 4 Stunden bei 30—40° R. behandelt. Das Filtrat gab am andern Tage schön rosa ohne Violett. Mit Millon's Reagenz nach Neutralisation nichts; mit Ferrocyankalium und Essigsäure nichts; mit Natriumsulfat und Essigsäure sofort dicke Trübung.

Die Resultate dieser Versuchsreihe scheinen der Annahme günstig zu sein, dass durch die Einwirkung von Pepsin auf die verschiedenen Proteine 1) Pepton und Parapepton gebildet wird, 2) dass die Biuratreaction für Peptone charakteristisch ist und 3) dass auch die Peptone aus dem Pflanzenreiche die Biuratreaction geben und nur durch die Natriumsulfatreaction vielleicht differiren. Diese Auffassung wurde zunächst bestärkt durch eine andere Probe mit Pepsin aus Schnitzer's Etablissement.

D. Eiweiss wurde mit Pepsin (Schnitzer) und Salzsäure bei 30—40° R. nur eine Stunde digerirt. Das Filtrat gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett, mit mehr Sulfat blauviolett; mit Eisenchlorid nach Neutralisation nichts; mit Millon's Reagenz schön roth; mit absolutem Alkohol flockigen Niederschlag = a. Er wurde abfiltrirt. Das Filtrat mit Ammon theilweise neutralisirt: flockiger Niederschlag = b; er wurde filtrirt und das Filtrat nochmals mit Ammon gefällt; der Niederschlag = c abfiltrirt.

Mit Natronlauge und Kupfersulfat gab nun:

a = violett; mit Ferrocyankalium und Essigsäure Flocken,

b = violett; bei Ueberschuss blauviolett,

c = blau.

Das Filtrat von c gab wieder violett.

Es scheint sonach durch die kurze Digestion hauptsächlich nur Parapepsin gebildet zu werden.

E. Um das Verhalten von Syntonin zu dem neuen Reagenz festzustellen, wurde Eiweiss in concentrirte Salzsäure eingetragen und zugedeckt. Nach 3—4 Stunden war Alles gelöst. Man goss die Masse in kaltes Wasser; der voluminöse Niederschlag, in viel Wasser gelöst, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat schön blauviolett.

F. Kalter Malzauszug gab mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; neue Würze gab mit Natronlauge und Kupfersulfat grün; Eiweiss allein gab mit Natronlauge und Kupfersulfat blauviolett; Eiweiss mit Malzauszug und Salzsäure digerirt gab mit Natronlauge und Kupfersulfat röthlich bis rothviolett; (Schnitzer's) Pepsin mit Salzsäure allein digerirt gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rosa-rothviolett-lila; Pepsin aus der Perusaapothek, mit Aylum gemischt, gab mit oder ohne Salzsäure mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett-blauviolett; wurde Fleisch mit diesem Pepsin und Salzsäure digerirt, so gab das Filtrat mit Natronlauge und Kupfersulfat rosa.

G. Wurde Rindfleisch mit Wasser und Salzsäure einen Tag ausgelaugt, so gab das Filtrat mit concentrirter Salzsäure einen Niederschlag, der sich wieder löst; mit mehr Salzsäure einen sich nicht mehr lösenden Niederschlag; mit Ammon eine im Ueberschuss lösliche Trübung; mit Natronlauge und Kupfersulfat violett, aber mehr röthlich als bei dem Syntonin aus Eiweiss, bei Zusatz von mehr Sulfat wird dies Violett lila, wie bei Einwirkung von Salzsäure auf Pepsin allein.

Aus den beiden letzten Versuchsreihen scheint hervorzugehen, dass die neue Pepsinreaction vielleicht bloss den Einwirkungen der Salzsäure auf Pepsin zuzuschreiben ist, und dass sich die Pepsine von verschiedenem Herkommen wohl mit Rücksicht auf Darstellung, Alter und Temperatur des Aufbewahrungsortes, Feuchtigkeit etc. verschieden verhalten.

H. Zur Vervollständigung des Untersuchungsmaterials wurden nun auch noch die Produkte der Ostermaier'schen Apotheke probirt. Man bekommt hier *a*) reines Pepsin und *b*) Pepsinwein.

a) Das Pepsin mit 0,2 procentiger Salzsäure digerirt, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat rothviolett-lila-blauviolett; Fibrin aus Schweinsblut gab mit Natronlauge und Kupfersulfat ebenfalls rothviolett-lila-blauviolett; Eiweiss damit digerirt, gab mit Natronlauge und Kupfersulfat auch rothviolett-lila-blauviolett.

b) Pepsinwein gab sowohl allein mit Salzsäure, als auch mit Blutfibrin oder Eiweiss und dem Biuretregens immer nur grünliche Färbung, bei Ueberschuss blau.

VI.

Geschrotenes Ger'menmalz wurde mit Alkohol übergossen, nach 24 Stunden decantirt, getrocknet, mit Glycerin extrahirt und colirt. Die Flüssigkeit wurde nun in eine Mischung von 1 Theil 92procentigem Alkohol und $\frac{1}{2}$ Theil Aether gegossen und nach dem Absetzen decantirt und getrocknet. Man erhielt so ein weisses Pulver, das weder mit Schwefelsäure gekocht, noch mit Kleister digerirt, die Fehling'sche Lösung reducirt und auch mit Millon's Reagenz keine Reaction giebt. Dieses nach Angabe Gorup's dargestellte, peptonisirende Ferment verhielt sich wie folgt. Mit Salzsäure digerirt gibt das Filtrat mit dem Biuretreaagenz bläulich-blau; mit Blutfibrin mit oder ohne Salzsäure 6—8 Stunden bei 30—40° R. digerirt, giebt es mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Eiweiss und Salzsäure rothviolett.

Ich bin daher der Meinung, dass die Proteine der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen, dass die neue Peptonreaction auf diese keine Anwendung findet, und dass die Reaction selbst von zweifelhafter Qualität ist.

München, 22. März 1877.

157. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 23. März.)

Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$.

Diese Verbindung entsteht, wie ich schon früher¹⁾ angegeben, durch directe Addition von Chlor zu Phenylarsenchlorür. Man erhält sie alsdann als dicke Flüssigkeit. Ich habe jetzt gefunden, dass diese bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° schnell zu breiten gelben Nadeln erstarrt, die erst bei 45° wieder schmelzen, einmal geschmolzen aber sehr lange flüssig bleiben. Das Phenylarsentetrachlorid ist also bei gewöhnlicher Temperatur fest.

An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell, indem zuerst Phenylarsenoxychlorid $C_6H_5AsOCl_2$, dann Monophenylarsinsäure $C_6H_5AsO(OH)_2$ entstehen. In dieser Beziehung verhält sich das Phenylarsentetrachlorid ganz wie das Phosphenyltetrachlorid. Gegen organische Säuren dagegen verhält es sich anders. Phosphenyltetrachlorid führt diese wie Phosphorpentachlorid in Chloride über, indem OH gegen Cl ausgetauscht wird. Phenylarsentetrachlorid dagegen wirkt chlorirend, es wird H durch Chlor ersetzt. So entsteht durch Einwirkung von Phenylarsentetrachlorid auf Essigsäure keine Spur

¹⁾ Diese Berichte IX, 1566.