

565. G. Wagner, aus St. Petersburg 4./16. December 1877.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft am  
1./13. December 1877.

Hr. Lübawin berichtet über Resultate seiner Untersuchungen, welche auf die Erforschung der chemischen Natur des Nucleïns aus dem Caseïn der Kuhmilch gerichtet waren. Die Darstellung des Nucleïns geschah in folgender Weise. Käufliches Caseïn, in einem Extractionsapparate vom Fette befreit, wurde im Luftbade bei  $40^{\circ}$  mit künstlichem Magensaft behandelt. Der Magensaft wurde durch Stehenlassen der zerkleinerten Schleimhaut des Schweinemagens, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen, mit 0.3procentiger Salzsäure präparirt. Auf je 100 Gr. Caseïn wurde  $\frac{1}{2}$  Liter des so bereiteten Magensaftes genommen und die Verdauung in verschiedenen Fällen verschieden lange (24 — 149 Stunden) fortgesetzt, wobei die Mischung von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Den resultirenden Niederschlag filtrirte man ab, wusch ihn mit viel heissem und kaltem Wasser aus, behandelte alsdann mit 1procentiger Natriumcarbonatlösung, filtrirte und fällte das Filtrat mit schwacher Salzsäure aus. Den dabei entstandenen Niederschlag wusch man wieder mit kaltem und heissem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. Das Auswaschen mit Aether erwies sich übrigens als überflüssig. Das in dieser Weise bereitete Nucleïn diente zu den nachstehenden Versuchen.

Vor allem veranstaltete Hr. Lübawin einige Experimente, welche den Zweck hatten, die Frage zu lösen, ob das Nucleïn nicht phosphorsaures Caseïn ist, worauf aus den erhaltenen analytischen Daten geschlossen werden konnte. In dieser Absicht unterwarf er eine Lösung des Nucleïns in überschüssigem Natriumcarbonat der Dialyse. Es zeigte sich aber, dass Spuren von Phosphorsäure erst nach dem Eintritte einer Zersetzung des Nucleïns ins Diffusat übergingen. Nicht erfolgreicher waren auch Versuche — das Nucleïn synthetisch herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde Caseïn in phosphorsauerm Natron aufgelöst und die Phosphorsäure aus dieser Lösung vermittelst einer Mischung von  $Mg\ SO_4$ ,  $NH_4\ Cl$  und  $NH_3$  ausgefällt, wobei beinahe alle genomene Phosphorsäure (nämlich 0.0682 Gr. statt 0.0699) zurückerhalten wurde. Hätte sich dabei Nucleïn gebildet, so könnte dies nicht Platz haben, da die besagte Mischung die im Nucleïn enthaltene Phosphorsäure nicht niederschlägt. Anders als das Nucleïn verhält sich diese Lösung des Caseïns in phosphorsauerm Natron auch gegen Salzsäure. Behandelt man nämlich dieselbe tropfenweise mit 1procentiger Salzsäure, so verschwindet der durch die ersten Tropfen herorgebrachte Niederschlag bei weiterem Zusatz derselben. Die entstandene Lösung giebt einen Niederschlag bei vorsichtigem Neutralisiren mit  $NH_3$ , oder nach Zugabe

10 procentiger Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NaCl}$ . Diese Erscheinung zeigt das Nuclein nicht. Der in einer Lösung des Nucleins in schwachem phosphorsauren Natron durch die ersten Tropfen Salzsäure besagter Concentration hervorgebrachte Niederschlag löst sich bei weiterem Zusatz derselben nicht wieder auf. Diese Versuchsergebnisse sprechen also gegen die Anschauung, nach welcher Nuclein phosphorsaures Casein ist.

Als dann wurde dargethan, dass Nuclein kein chemisches Individuum, sondern ein Gemisch wenigstens zweier verschieden zusammengesetzter Verbindungen ist. Wird nämlich Nuclein in einprocentiger Natriumcarbonatlösung aufgelöst und alsdann fractionsweise durch einprocentige Salzsäure ausgefällt, so werden Fractionen von verschiedener Zusammensetzung erhalten. Der Gehalt an P nimmt von der ersten zu der dritten Fraction hin zu, die des Eisens hingegen ab. So wurde z. B. gefunden:

Fractionen.	Gehalt in Procenten an			
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$			P.
1	0.94	1.14	1.12	1.07
2	0.80	0.96	2.11	1.71
3	0.59	0.74	3.07	2.45.

Bei einem dritten Versuche wurde Nuclein mit einer Quantität einprocentiger Natriumcarbonatlösung behandelt, welche zur Auflösung des gesammten genommenen Nucleins nicht ausreichte. Das dabei in Lösung übergegangene Nuclein enthielt 3.90 pCt. P und 0.82 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , während das ungelöst gebliebene Präparat einen Gehalt von 2.84 pCt. P und 1.12 pCt.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  zeigte.

Die einzelnen Fractionen unterscheiden sich auch in anderer Hinsicht. Wenn man nämlich zur Ausfällung einer jeden von den 3 Fractionen annähernd dieselbe Menge Salzsäure nimmt, so übertrifft der erste Niederschlag an Grösse stets der zweiten, und dieser seinerseits den dritten. Hieraus muss gefolgert werden, dass das Aequivalent der Säure, welche zuerst ausgefällt wird, grösser ist, als dasjenige der sich später niederschlagenden. In einigen Fällen war die Farbe der letzteren Fractionen weniger gelblich, als die der ersteren, was vielleicht mit dem Gehalt an Eisen im Zusammenhange steht. Ebenso verschieden ist die Färbung der Lösungen dieser Fractionen in concentrirter Schwefelsäure. Das Reagens von Millon gab mit allen 3 Fractionen rothe Niederschläge, jedoch wurde die Farbe derselben von der ersten Fraction zur dritten hin merklich heller. Auch der Gehalt an C und N ist in den einzelnen Fractionen nicht derselbe. Der Kohlenstoffgehalt schwankt von der ersten Fraction zu der dritten hin zwischen 46.4 pCt. und 49.7 pCt.; der Gehalt an H zwischen 6.4 und 6.9 pCt. und an N zwischen 13.8 und 14.6 pCt. Es ergibt sich also, dass die ersten Fractionen ärmer an P und

reicher an C und N sind als die letzteren, während ihr Gehalt an H fast derselbe ist, woraus zu schliessen ist, dass der Gehalt an O von der ersten Fräction an grösser wird. Dieses Zunehmen steht mit dem Umstande, dass die letzteren Fractionen, da sie später durch Mineralsäuren verdrängt werden, einen schärfer ausgeprägten sauren Charakter haben, als die ersteren, vollkommen im Einklange.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen könnte gefolgert werden, dass Nuclein kein chemisches Individuum vorstellt, wenn Miescher nicht beobachtet hätte, dass Nucleine in alkalischen Lösungen höchst unbeständig sind. Diese Beobachtung giebt Anlass zu der Vermuthung, der verschiedene Phosphorgehalt der einzelnen Fractionen rührt von einer stattgefundenen Zersetzung des Nucleins her. Um die Richtigkeit dieser Voraussetzung zu prüfen, wurde folgender Versuch veranstaltet. Eine abgewogene Quantität des Nucleins wurde in einprocentiger Natriumcarbonatlösung aufgelöst und ein Theil der Lösung sogleich mit überschüssiger Salzsäure, der andere aber erst nach 4tägigem Stehenlassen der Lösung, unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen ausgefällt. Die Niederschläge wurden gewogen und erwiesen sich als gleich gross. Ebenso stellte es sich heraus, dass der Phosphorgehalt in den Niederschlägen derselbe bleibt, ob man das Nuclein sogleich, oder erst 8 Tage nach der Bereitung der Lösung ausfällt.

Die Zusammensetzung des Nucleins hängt auch von der Dauer der Behandlung des Caseins mit künstlichem Magensaft und von der Stärke desselben ab. So wurde in Fällen, als die Behandlung 1—4 Tage dauerte, Nucleinpräparate, welche 2—3 pCt. P enthielten, und nach einer 25 tägigen Verdauung ein Präparat, dessen Phosphorgehalt = 4.37 pCt. war, erhalten.

Die Isolirung der einzelnen chemischen Individuen, welche in dem Nuclein enthalten sind, mit Hülfe des fractionirten Ausfällens gelang nicht aus folgenden Ursachen: 1) Die Ausbeute des Nucleins ist sehr gering, so wurde von dem soeben erwähnten Präparate, welches 4.37 pCt P enthielt, nur 0.5 Gr. aus 300 Gr. Casein erhalten; 2) die Lösung des Nucleins in Natriumcarbonat erleidet eine Veränderung, wodurch die Fähigkeit — durch Säuren ausgefällt zu werden — eingebüsst wird; 3) das Fractioniren scheint die in dem Nuclein enthaltenen, chemischen Verbindungen höchst unvollkommen von einander zu trennen. Die Reinigung mittelst des Magensaftes kann auch nicht verwendet werden, da Nuclein von demselben zwar schwerer als Casein aufgenommen wird, aber in ihm durchaus nicht vollkommen unlöslich ist. Versuche, das Nuclein auf anderen Wegen rein zu gewinnen, schlugen bis jetzt fehl.

Nuclein hat einen deutlich ausgeprägten sauren Charakter; es röthet Lakmus, zersetzt unter merklicher Kohlensäureentwicklung

Natriumcarbonatlösungen und verdrängt sogar  $C_2H_4O_2$  aus Natriumacetat, was daraus zu ersehen ist, dass eine Lösung des Nucleïns in diesem Salze einen deutlichen Geruch nach  $C_2H_4O_2$  entwickelt. Eine solche Lösung giebt Niederschläge mit den Zink-, Kupfer- und Bleisalzen; charakteristisch ist die Bleiverbindung des Nucleïns. Wird zu einer Lösung des Nucleïns in Natriumacetat eine Lösung des neutralen essigsäuren Bleis hinzugesetzt, so fällt ein weisser, körniger Niederschlag aus, welcher sich gut auf dem Gefässboden absetzt, leicht durch Decantation sich auswaschen lässt und leicht filtrirbar ist. Die Anscheidung ist jedoch keine vollkommene; selbst durch überschüssiges Bleiacetat wird nicht alles Nucleïn ausgefällt. Beim Glühen hinterlässt diese Verbindung orthophosphorsaures Blei, dem kein freies Bleioxyd beigemischt ist und welches den gesammten Phosphorgehalt des Nucleïns repräsentirt, weshalb letzterer auf diesem Wege auffindig gemacht werden kann. Wird aber eine Lösung des Nucleïns in Natriumacetat fractionenweise mit nichtüberschüssigem Bleiacetat behandelt, so werden Niederschläge erhalten, deren Bleigehalt verschieden ist. — Zum Schluss mag noch erwähnt werden, dass Hr. Lübowin auch die Einwirkung verschiedener anderer Reagentien auf das Nucleïn studirt hat.

Hr. Flawitzky erhielt aus Isopropyläthylglycol, durch Wasserabspaltung vermittelt  $ZnCl_2$  und  $P_2O_5$ , Valeral und Methylisopropylketon. Das dreifachmethylirte Aethylglycol (Siedep.  $178 - 179^{\circ}$ ) geht unter dem Einflusse von  $P_2O_5$  in Methylisopropylketon über und wird durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  zu Aceton und Essigsäure oxydirt. Hr. Flawitzky ist der Meinung, dass alle primär-secundären Glycole durch Wasserverlust in Gemenge von Ketonen und Aldehyden umgewandelt werden und beabsichtigt die Richtigkeit dieser Vermuthung an dem Verhalten des Propylglycols zu prüfen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Kriloff fand derselbe Chemiker, dass Isopropylacetylen (Siedep.  $28 - 30^{\circ}$ ) durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt wird. Der besagte Kohlenwasserstoff giebt mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1.65) Methylisopropylketon und hochsiedende Produkte, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Hr. Barsilowsky hat durch Reduction einer alkoholischen Lösung des m-Nitrotoluols, vermittelt Natriumamalgam oder Zinkstaub und  $KHO$  das bis jetzt unbekannt gewesene m-Azotoluol  $C_{14}H_{14}N_2$  hergestellt. Die Verbindung schmilzt bei  $54^{\circ}$  und scheidet sich aus einer weingeistigen Lösung in prachtvollen, orangefarbenen, grossen Krystallen, welche denjenigen des Azobenzols sehr ähnlich sind, aus.

Hr. Menshutkin berichtet über Aetherification tertiärer Alkohole.

Hr. Wreden bespricht die letzte Abhandlung des Hrn. Berthelot, welche die Hyrogenisation des Benzols betrifft, und hält seine Behauptung, hinsichtlich der Unfähigkeit aromatischer Verbindungen mehr als 6 H zu addiren, aufrecht.

566. R. Gerstl, aus London, den 1. Januar.

In der Sitzung vom 6. v. M. der Chemischen Gesellschaft liefen die folgenden Mittheilungen ein:

„Gallium“. In Abwesenheit Prof. Odling's, der über dieses Element einen mit theoretischen Betrachtungen verknüpften Vortrag zu geben beabsichtigt hatte, zeigte Herr W. W. Fisher ein Schrotkorn des neuen Metalles <sup>1)</sup> vor und beschrieb in Kurzem seine Gewinnung und Haupteigenschaften. Mehr hierüber wäre nur Wiederholung dessen, was in diesen Blättern durch die Correspondenz aus Paris schon lange vorher bekannt geworden ist.

„Nitrification“, von R. Warrington. Der Ausgangspunkt dieser, in dem berühmten landwirthschaftlichen Laboratorium von Rothamsted vollführten Experimente war jene Untersuchung von Schloesing und Müntz <sup>2)</sup>, in welcher sie nachwiesen, dass beim Filtriren von Cloakenflüssigkeit durch 1 Meter tiefe Schicht von Sand und Kalkstein, das Filtrat nach 20 Tagen kein Ammoniak, sondern Nitrate enthielt, und dass bei Gegenwart von Chloroform diese Umwandlung nicht statthat. Vorher schon hatte Müntz gezeigt, dass die Thätigkeit organisirter Fermente durch Chloroform eingestellt wird, und dies, im Verein mit den eben erwähnten Versuchen, veranlasste die Beiden zur Schlussfolgerung, dass die Nitrification alkalischer Abflusswässer nicht einfach der Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff, sondern der Gegenwart organisirter Gährkörper zuzuschreiben wäre <sup>3)</sup>.

Die Richtigkeit dieser Folgerung zu prüfen, unternahm Herr Warrington die folgenden Experimente. Vier Glasröhren wurden jede mit 100 Gramm feuchter Gartenerde gefüllt; durch die erste Röhre wurde nur Luft aspirirt, durch die zweite Luft, welche mit Carbonsäure geschwängert war, durch die dritte solche, die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff enthielt, und durch die vierte mit Chloroformdunst verengte Luft. Zwei Serien von Experimenten, bezüglich 39 und 46 Tage dauernd, wurden angestellt; am Ende einer jeden wurden die vorhandenen Nitrate bestimmt und mit dem in der ursprünglichen Bodenart gegenwärtigen verglichen. Das Ergebniss der Parallelver-

<sup>1)</sup> Es war Herrn Lecoq de Boisbaudran's Originalstück, das er freundlichst der hiesigen Chemischen Gesellschaft zur Besichtigung übersandte.

<sup>2)</sup> Compt. rend. LXXXIV, 301.

<sup>3)</sup> Compt. rend. LXXX, 1250.