

I. Der fein gepulverte Zucker wird mit Wasser geschüttelt, die Lösung filtrirt und rasch in den Polarisationsapparat von Jellet Corny gebracht.

α (100 mm-Rohr) ist im Anfang = 13.24, nach 24 Stunden = 8.44 Ventzke'sche Grade. Die beiden Drehungswinkel stehen im Verhältniss von 7.8 : 5.

d_{4}^{20} war für diese Lösung = 1.0192. Diesem specifischen Gewicht entspricht $p = 5.5$, und für diesen Procentgehalt berechnet sich, wenn $[\alpha]_{D}^{1} = 52.5^{\circ}$ ist, α (100 mm-Rohr) = 8.5 Grad Ventzke, 8.4 sind aber gefunden worden.

II. Für eine zweite Lösung war: $d_{4}^{20} = 1.0255$, $p = 7.0693$, für die constante Drehung α (100 mm-Rohr) = 11.07 Ventzke = 3.82° . Aus diesen Werthen berechnet sich $[\alpha]_{D} = 52.76^{\circ}$.

Proskau, Milchwirtschaftliches Institut, am 18. November 1880.

498. A. Danilewsky: Ueber ein neues krystallisirtes Spaltungsprodukt der Eiweisskörper.

(Eingegangen am 22. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Tyrosin ist seit langer Zeit als Spaltungsprodukt der Eiweisskörper bekannt. Von Hrn. W. Kühne wurde es bei tiefeingreifender Veränderung dieser Stoffe durch Pankreasferment in grosser Menge erhalten. Nach den weiter unten beschriebenen Beobachtungen scheint es aber nicht ein primäres, sondern ein secundäres Zersetzungsprodukt zu sein. Bei der Einwirkung des Pankreasferments auf Pepton entsteht bei fortgesetzter und nicht zu energischer Wirkung ein neuer krystallinischer Körper von complicirterer Zusammensetzung, in dessen Molekül Tyrosin eine der Atomgruppen ausmacht.

Die Gewinnung dieses neuen Spaltungsprodukts erfordert ein strenges Einhalten einiger Bedingungen, da eine zu energische Fermentwirkung ihn weiter zersetzt. Die Bildung aus Pepton erfolgt sowohl in neutraler wie in schwach saurer Lösung.

Folgende Vorsichtsmaassregeln sind bei der Darstellung zu beobachten:

1) Man muss möglichst wenig Ferment anwenden. Auf 100 g fast trockene Eiweisskörper genügen 10—15 cbm der Glycerinpankreatinlösung wie sie von H. Sittel in Heidelberg geliefert wird.

2) Die Peptonisation eines Eiweisskörpers kann bei alkalischer Reaktion beginnen. Die angewandte Alkalimenge darf aber nur so gross sein, dass die gebildeten sauren Peptone sie übersättigen.

3) Die Spaltung der Peptone muss bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden. Hat man die Peptonisation bei etwa 35° begonnen, so muss man die Flüssigkeit bis auf 10—15° sich abkühlen lassen, so wie alles Eiweiss peptonisirt ist.

4) Die Dauer des Versuchs hat keinen wesentlichen Einfluss. Ich habe die Spaltungswirkung gewöhnlich zwei bis fünf Tage bei 10—15° dauern lassen, so dass noch keine Indolreaktion mit Salpetersäure zu erkennen ist. So wie Indol als weiteres Zersetzungsprodukt auftritt wird die Ausbeute an dem neuen Körper immer kleiner. Ist neben dem Auftreten von Indol auch die saure Reaktion der Flüssigkeit verschwunden, so sind nur noch Spuren oder gar nichts mehr von demselben zu finden.

Der neue Körper wird in folgender Weise aus der Flüssigkeit isolirt. Letztere wird filtrirt, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit etwas Alkohol versetzt und stehen gelassen. Hat sich der neue Körper gebildet, so scheidet er sich manchmal sofort, zuweilen nach einiger Zeit in weisslichen Körnern oder Krusten aus. Man wäscht ihn auf dem Filter zuerst mit 30 pCt. Alkohol und dann mit kaltem Wasser aus. Hierbei gehen peptonartige Substanzen, Salze und gleichzeitig entstandenes Leucin in Lösung.

Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand wiederholt mit 30—50 procentigem Alkohol siedend ausgezogen und heiss filtrirt. Die Filtrate werden stark bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft. Diese Operation wird einige Mal wiederholt.

Ich habe den Körper aus Eialbumin, Kasein, Blutfibrin, Syntonin erhalten.

Der reine Körper löst sich äusserst wenig in kaltem Wasser, gar nicht in kaltem Alkohol und Aether. Heisses Wasser und heisser, verdünnter Alkohol lösen ihn, aber nicht sehr reichlich.

Aus diesen Lösungen scheidet er sich beim Erkalten nur zum kleinsten Theil wieder aus. Man muss sie zum Krystallisiren stark einengen und erhält dann eine weisse, kreideartige Masse, welche aus mikroskopischen Prismen besteht, die büschelförmig oder sternförmig verwachsen sind. Aus nicht zu concentrirten Lösungen erhalten, bildet er einen voluminösen Filz feiner, langer, mikroskopischer Nadeln, welche Krystallgruppen bilden, die denen des Tyrosins vollständig ähnlich sind.

Der neue Körper zeigt einerseits die Reaktionen des Tyrosins, andererseits diejenigen des Inosits. Alle Farbenreaktionen, welche zur Erkennung des Tyrosins dienen, treten genau bei demselben auf. Vom Tyrosin unterscheidet es sich durch folgendes Verhalten. Beim vorsichtigen Erhitzen tritt zuletzt ein Geruch auf, wie ihn die Kohlenhydrate beim Verbrennen liefern. Erwärmt man einige Körnchen des neuen Spaltungsprodukts mit einigen Tropfen concentrirter Salpeter-

säure bis fast zur Trockne, fügt etwas ziemlich concentrirte Chlorcalciumlösung und ein wenig Ammoniak hinzu und dampft vorsichtig über freier Flamme bis zur Trockne, so erscheint die nach Scherer für Inosit so charakteristische, rosenrothe Farbe. Da aber die braunrothe Farbe des Tyrosins diese Reaktion etwas beeinträchtigt, so ist es nothwendig etwas mehr Chlorcalcium zuzufügen, als bei freiem Inosit erforderlich ist. Zum schärferen Hervortreten der Reaktion lässt man nach dem Eintrocknen die Masse durch Wasserdampf aufweichen und dampft sie nochmals vorsichtig zur Trockne.

Vom Tyrosin und Inosit unterscheidet sich der neue Körper durch eine geringere Beständigkeit bei längerem Erhitzen mit Wasser. Es entstehen auch bei sorgfältigster gereinigter Substanz bei anhaltendem und starkem Kochen, braungefärbte Körper, welche sich beim Abdampfen, besonders an den Rändern, absetzen.

Das zu folgenden Analysen dienende Material war durch fraktionirtes Ausziehen des Rohmaterials erhalten worden. Alle Fraktionen enthielten sehr geringe Mengen wesentlich aus phosphorsaurem Calcium bestehende Aschen, welche auch bei wiederholtem Reinigen nicht zu entfernen waren. Dasselbe betrug meist 0.5 pCt. und nur Fraktion I. enthielt 1.5 pCt. Die Analysen zeigen aber nach Abzug der Asche so gute Uebereinstimmung, dass man sie zweifellos zur Berechnung einer Formel benutzen kann.

Die Substanz wurde bei 100—105^o getrocknet.

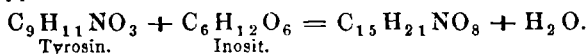
	F r a k t i o n					
	I.	II.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	58.06	58.22	58.02	—	57.80	58.02
H	6.21	6.17	6.20	—	6.23	6.20
N	6.51		—	6.49	—	6.50.

Die fraktionirte Krystallisation III. war verloren gegangen.

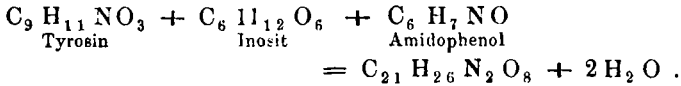
Diesen Analysen entspricht am besten die Formel $C_{21}H_{26}N_2O_8$.

Berechnet	
C	58.06
H	6.00
N	6.45
O	29.49
100.00.	

Nimmt man gestützt auf obige Reaktionen an, dass in dem neuen Körper sowohl die dem Tyrosin als die dem Inosit entsprechenden Atomgruppen enthalten sind, welche unter Austritt eines Moleküls Wasser verbunden sind, so würde der neue Körper noch eine dritte Atomgruppe enthalten müssen.



Es würde sich also eine Differenz von $C_6 H_5 N$ ergeben, was zur Vermuthung führt, dass der ursprüngliche Körper noch eine aromatische Gruppe enthält. Es könnte dies der Formel nach Amidophenol sein, welches ebenfalls unter Wasseraustritt mit den beiden anderen Bestandtheilen vereinigt ist.



Um weiteres Material zur Entscheidung der Frage zu erhalten, ob diese Auffassung gerechtfertigt ist, habe ich die Zersetzung der neuen Verbindung untersucht. Diese noch nicht zu vollkommenem Abschluss gekommenen Versuche haben vorläufig folgende Resultate ergeben.

Die Verbindung, $C_{21} H_{26} N_2 O_8$, wurde mit verdünnter Schwefelsäure (5—20 pCt.) während 20—30 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt übersättigt und Niederschlag und Lösung bis zu einem dicken Brei eingedampft. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser wurde eine kleine Menge einer Verbindung erhalten, welche nach dem Krystallisiren aus heissem Alkohol die Tyrosin- und Inosit-Reaktion zeigt. Die Analyse beweist aber, dass sie weniger Kohlenstoff wie die ursprüngliche Substanz besitzt.

C	51.44 pCt.
H	6.38 -

Die Zahlen nähern sich der Formel, $C_{15} H_{21} NO_8$, die einer aus Tyrosin und Inosit unter Austritt von 1 Molekül Wasser gebildeten Verbindung entspricht.

Berechnet für $C_{15} H_{21} NO_8$	
C	52.47 pCt.
H	6.12 -

Kochendes Wasser zieht aus obigem Brei die nicht veränderte, ursprüngliche Substanz, gemengt mit dem eben erwähnten Zersetzungsprodukt, aus, der sich durch Krystallisation nur annähernd trennen liess. Ein Theil gab bei der Analyse Zahlen, die der Formel $C_{21} H_{26} N_2 O_8$ entsprechen; ein anderer Theil folgende Werthe:

C	54.40 pCt.
H	6.44 -

Nachdem, wie oben erwähnt, mit Wasser ausgezogen war, wurde der Rückstand mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Nach dem Abdampfen der so erhaltenen Flüssigkeit blieb eine trübe wässrige Lösung zurück, aus der sich zuerst ölige Tröpfchen ausschieden, die beim Erkalten einen krystallinischen Habitus annahmen. Ich habe ihn bisher nicht analysiren können, aber con-

statirt, dass er mit Salzsäure und Platinchlorid eine gute krystallisierende Verbindung bildet. Vermuthlich liegt hier der dritte Bestandtheil oder Derivate desselben vor.

Die fernere Untersuchung, mit der ich beschäftigt bin, wird hoffentlich einen näheren Einblick in die Constitution der erwähnten Körper gestatten.

Genf, Universitätslaboratorium.

499. E. Lippmann und R. Lange: Ueber Condensation tertiärer Basen mittelst Stickoxyd.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann.]

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. November.)

Die Einwirkung von Stickoxyd auf organische Körper verläuft träge, wenn man mit grösseren Mengen Substanz arbeitet, da erst nach Tagen, Wochen ein Theil verändert wird. Wir studirten zunächst die Einwirkung auf primäre Basen, wie Anilin, Toluidin, wobei Stickoxyd ähnlich wie salpetrige Säure zu wirken scheint. Als Stickoxyd in die salzsaure Lösung des Anilins geleitet wurde, schieden sich stahlblaue Nadeln ab, wahrscheinlich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols, bei geringerer Concentration hingegen entsteht die letztere Base, gelbe Nadeln, die durch Salzsäure cochenillroth gefärbt werden, welche den Schmelzpunkt von 127° C. zeigen. Erwärmt man die Lösung, welche noch viel unverändertes Chlorhydrat enthält, auf 100° C., so entsteht ein blauer Farbstoff, vielleicht Azodiphenylblau, dessen Untersuchung noch im Gange ist. Vollkommen verschieden von jener der salpetrigen Säure verläuft die Einwirkung von Stickoxyd auf tertiäre Basen; während letztere, wie Baeyer und seine Schüler gefunden haben, Nitroverbindungen bilden, ist dies, wie unsere Versuche darthun, und wie man wohl a priori zu denken berechtigt war, beim Stickoxyd nicht der Fall. Das zu unseren Versuchen benutzte Dimethylanilin wurde uns im Zustande grosser Reinheit von C. F. A. Kahlbaum geliefert, destillirt war es vollkommen frei von Anilin und enthielt nur Spuren von Methylanilin; ob nun dieses die Reaktion entscheidend beeinflusst, wurde durch einen vergleichenden Versuch entschieden. Es wurde nämlich aus Acetanilid durch successive Behandlung mit Natrium und Jodmethyl und nachheriges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge chemisch reines Dimethylanilin dargestellt ¹⁾. Dies so hergestellte Präparat gab, mit Stickoxyd

¹⁾ Hepp, diese Berichte X, 327.