

Hofmann'sche Additionsprodukt von Aethylenbromür mit Trimethylamin nur die Hälfte seines Bromgehaltes ab.

Durch Schütteln mit Chlorsilber in wässriger Lösung lässt sich in dem von mir erhaltenen Bromid das Brom leicht durch Chlor ersetzen. Die Lösung des Chlorides lässt auf Zusatz von Platinchlorid ein in Wasser sehr schwer lösliches Platindoppelsalz fallen.

Die Analyse des letzteren lieferte:

Gefunden		Berechnet	
		für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_2 + \text{Pt Cl}_4$	
Pt	34.16		34.53 pCt.

Durch Einwirkung von Trimethylenbromür auf Triäthylamin erhielt ich gleichfalls ein Additionsprodukt, über welches ich mir vorbehalte, später zu berichten.

253. A. Spiegel: Synthese der Atrolactinsäure aus Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich über eine Synthese der Tropasäure aus Acetophenon berichtet. Durch Erhitzen des Cyanhydrins von Acetophenon mit concentrirter Salzsäure auf 130° war eine Chlorhydratropasäure erhalten worden, die mit Sodalösung bei 120° behandelt Tropasäure entstehen liess. Den Uebergang des Cyanhydrins in Chlorhydratropasäure dachte ich mir normal und ohne intermediäre Bildung von Atropasäure verlaufen, weil die letztere die zur Zeit ungerechtfertigte Annahme erheischte, dass sich Chlorwasserstoff in anderer Weise, als Bromwasserstoff an Atropasäure anlagere. Ein direkter Beweis für die Constitution der Atrolactinsäure resp. der Tropasäure lag nicht vor, und war somit keine Nothwendigkeit für die Annahme vorhanden, dass das Chlor in der Chlorhydratropasäure eine andere Stellung einnehme, als das Hydroxyl im Cyanhydrin des Acetophenons.

Seitdem jedoch Kraut und Merling²⁾ nachgewiesen haben, dass sich die Halogenwasserstoffsäuren in der That verschiedenartig an Atropasäure anlagern und sowohl von Fittig und Kast³⁾, als von

¹⁾ Diese Berichte XIV, 235.

²⁾ Diese Berichte XIV, 330.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 24.

Rügheimer¹⁾ neue Stützen für die Theorie erbracht wurden, welche

der Atrolactinsäure die Constitution $C_6H_5 \cdots \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \cdots COH \\ | \\ \cdots COOH \end{array}$ zuschreibt, war

eine Ortsveränderung des Hydroxyls bei der Ueberführung von Acetophenoncyanhydrin in Tropasäure wahrscheinlich geworden. Es erschien daher wünschenswerth, einen Beweis dafür zu erbringen, dass das Cyanhydrin des Acetophenons das Nitril der Atrolactinsäure ist. Dieses ist mir gelungen, indem ich es direkt zu Atrolactinsäure verseifte.

Das Gemenge von Acetophenon und seinem Cyanhydrin, dessen Darstellungsweise ich früher angegeben habe, löst sich unter Erwärmen in bei 0° gesättigter Salzsäure auf, wahrscheinlich zunächst unter Bildung des Amids, dann von Atrolactinsäure. Nach einigen Stunden ist eine Trennung der Lösung in zwei Schichten und eine reichliche Abscheidung von Salmiak in der unteren zu bemerken.

Verjagt man nun den überschüssigen Chlorwasserstoff durch Abblasen und kocht mit Natronlauge, so geht Atrolactinsäure in Lösung, indessen Ammoniak und Acetophenon überdestilliren. Sobald kein Ammoniak mehr übergeht, entfernt man das übrig gebliebene Acetophenon durch Schütteln mit Aether. Aus der alkalischen Lösung scheidet man die Atrolactinsäure durch gelindes Ansäuern, Eindampfen und Extrahiren des Rückstandes mit Aether ab. Mit Thierkohle gereinigt und aus Wasser umkrystallisirt, zeigte die so erhaltene Atrolactinsäure in ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit den Angaben von Fittig und Wurster²⁾. Sie schoss aus concentrirteren Lösungen in wasserhellen Spiessen oder Schuppen an, die über Schwefelsäure matt wurden und bei 80—85° getrocknet $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser verloren. (Gefunden 5.04 pCt. H_2O , berechnet 5.14 pCt.) Der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Substanz lag bei 89—91°, derjenige der bei 80—85° getrockneten zwischen 93 und 94°. Die Analyse der wasserfreien Säure gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	65.01	65.06 pCt.
H	6.13	6.02 -

Die Entstehung der Atrolactinsäure aus dem Cyanhydrin des Acetophenons geschah unter Bedingungen, welche eine Ortsveränderung des Hydroxyls ausschliessen. Es war weder Atropasäure noch

¹⁾ Diese Berichte XIV, 446.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 195, 145.

Chlorhydratropasäure gebildet worden, und dass unter dem Einfluss von kalter Salzsäure sich Wasser abspalten und in anderer Weise wieder anlagern könne, ist an solchen Körpern bisher nicht beobachtet worden. Es ist damit ein direkter Beweis dafür geliefert, dass die Atrolactinsäure die jetzt allgemein angenommene und in neuester Zeit von Herrn C. Böttinger im hiesigen Laboratorium

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH} \\ \vdots \\ \text{COOH} \end{array}$$

bestätigte Constitution besitzt. Hiermit ist der Ein-

wurf, den man auf Grund meiner früheren Beobachtungen gegen die

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \vdots \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{ --- CH} \\ \vdots \\ \text{COOH} \end{array}$$

Constitution der Tropasäure machen musste, beseitigt.

Die Chlorhydratropasäure, welche mit Soda erhitzt Tropasäure liefert, entsteht also aus dem Cyanhydrin des Acetophenons beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 130° in der schon in meiner früheren Abhandlung erörterten, aber damals nicht annehmbaren Weise.

Das Nitril der Atrolactinsäure wird von der Salzsäure verseift und die entstandene Säure in Atropasäure umgewandelt, welche dann wieder Salzsäure zu der Tropasäure liefernden Chlorhydratropasäure bindet. Rügheimer ¹⁾ stellt die irrthümliche Behauptung auf, dass ich eine Bildung der Tropasäure in jenen Stadien für „kaum denkbar“ erklärt hatte, während jeder aufmerksame Leser meiner Abhandlung finden wird, dass ich nur eine Verschiedenheit in der Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren für „kaum denkbar“ hielt.

Nach dem Erscheinen der Publikation von Kraut und Merling lagen die Schlüsse, die Rügheimer auf den Verlauf der Reaktionen bei meinen Versuchen zog, auf der Hand.

Interessant bleibt die durch meine frühere Beobachtung zu Tage geförderte Thatsache, dass sich aus Atrolactinsäure oder ihrem Nitril durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 130° eine Chlorhydratropasäure gewinnen lässt, die mit Sodalösung erhitzt Tropasäure liefert. Es ist damit eine einfache Methode für die Ueberführung von Atrolactinsäure in Tropasäure gegeben.

Bei der Schwierigkeit, welche die Extraktion der Atrolactinsäure aus einer Salzlösung bietet, bleibt zum Zweck der Darstellung von Atropasäure oder Tropasäure aus Acetophenon immer noch die Ge-

¹⁾ loc. cit.

winnung der sehr leicht abzuschheidenden Chlorhydratropasäure in der früher angegebenen Weise anzurathen. Da man bei ihrer Darstellung alles Acetophenon, was nicht in Reaction getreten ist, wiedergewinnt, so dürfte ihre Bildung aus dem Acetophenon eine quantitative zu nennen sein.

München, 1. Juni 1881.

254. A. Poehl: Zur Lehre vom Pepton.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit einer eingehenden Untersuchung der Eigenschaften und der Bildung des Peptons beschäftigt, habe ich Gelegenheit gehabt die von Prof. Eichwald schon längst aufgestellte Lehre,¹⁾ dass flüssiges Eiweiss in Berührung mit thierischen Geweben bei der Temperatur des Thierkörpers sich in Pepton verwandelt — nicht nur durch neue Versuche zu bestätigen, sondern diese wichtige physiologische Thatsache auch auf Eiweisskörper, die sich in den verschiedensten Gerinnungs- und Quellungszuständen befinden, auszudehnen. Es ergibt sich, dass alle Eiweisskörper durch Berührung mit thierischen und pflanzlichen Geweben in Pepton übergeführt werden. Diese Peptonbildung geschieht z. B. unter der Einwirkung von Lungen- oder Nierengewebe auf gequollenes Fibrin bei Blutwärme ebenso energisch, wie unter Einwirkung von Pepsin.

Die von Prof. Eichwald aufgestellte Ansicht, dass zwischen den genuinen Eiweisskörpern und den Peptonen ganz allmälige Uebergangszustände existiren, welche nur auf verschiedenen Hydratationszuständen beruhen, erhält eine weitere Bestätigung durch die Thatsache, dass Pepton durch Behandlung mit wasserentziehenden Substanzen (Alkohol und Alkalisalze) in fällbares Eiweiss zurückverwandelt wird.

Eingehendere Mittheilungen über die Untersuchungen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, beabsichtige ich in kürzester Zeit zu veröffentlichen.

St. Petersburg, den 16. Mai 1881.

¹⁾ Prof. Dr. E. von Eichwald. Beiträge zur Chemie der gewebebildenden Substanzen und ihrer Abkömmlinge. Berlin 1873, S. 223.