

435. Fr. Graeff: Erklärung zur Mittheilung von A. G. Ekstrand über Dinitro- α -naphtoësäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (XVII, 1602) veröffentliche Hr. A. G. Ekstrand Mittheilungen über die Darstellung einer Dinitro- α -naphtoësäure aus α -Naphtoësäure durch Behandeln der letzteren mit rauchender Salpetersäure.

Derselbe macht dabei gelegentlich darauf aufmerksam, dass ihm die Möglichkeit nicht ausgeschlossen scheine, diese Säure möchte identisch sein mit einer von mir dargestellten und diese Berichte XVI, 2246 beschriebenen Mononitro- α -naphtoësäure.

Letztere Säure wurde von mir wegen Mangels an Material nicht analysirt. Sie schmilzt konstant bei 255° C.; da nun die Ekstrand'sche Säure bei 263—265° schmelzen soll, so gebe ich gerne zu, dass diese Umstände die Möglichkeit der Identität dieser beiden Säuren nicht ausschliessen würden. Wenn ich diese Möglichkeit trotzdem entschieden bestreiten muss, so geschieht dies unter Hinweis darauf, dass meine Säure durch Verseifung eines neuen Mononitronaphtonitriles entstanden ist, dessen Zusammensetzung durch die Bestimmung des Stickstoffgehaltes bewiesen wurde.

Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2CN$ 17.28 pCt. N

» » $C_{10}H_6NO_2CN$ 14.14 » »

Gefunden 13.63 » »

Im Uebrigen freue ich mich, dass Hr. Ekstrand meine Beobachtungen über die zweckmässigste Art der Darstellung von Naphtonitrilen durch seine Versuche bestätigen konnte.

Freiburg i./B., im August 1884.

436. C. Fr. W. Krukenberg: Ueber das Corneïn.

[Mitth. aus dem chemisch-physiolog. Laborat. d. Kgl. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. August.)

Noch auf einem anderen Wege als es bei der Ueberführung der eiweissartigen Hyalogene in die Hyaline und schliesslich in reine Kohlehydrate (rechts oder links drehende Zuckerarten, thierisches Gummi) gelungen ist¹⁾, lassen sich Eiweissstoffe mit Kohlehydraten in Beziehung setzen und so später vielleicht auch der Nachweis führen, dass die Ersteren nur Derivate der Letzteren sind. In den sogenannten

¹⁾ Vergl. Krukenberg, die chemischen Bestandtheile des Knorpels. Zeitschr. f. Biologie, Bd. 20, 1884, S. 307—326.

Chitinen und besonders in der grossen Summe von Stoffen, welche als Conchioline bezeichnet werden, bietet uns der Organismus weniger hoch organisirter Thiere zahlreiche Produkte, welche sich als intermediäre Glieder der (abgesehen von den Hyalogenen und deren Abkömmlingen) bei den Wirbelthieren so unterschiedlichen Eiweiss- und Kohlehydratgruppe documentiren, und durch deren Untersuchung sich die chemische Verwandtschaft dieser beiden grossen Reihen pflanzlicher wie thierischer Stoffwechselprodukte gewiss erfolgreicher aufklären lassen wird als es durch das Studium der reinen Kohlehydrate einerseits und der sogenannten veritablen Eiweisskörper andererseits bislang geschehen konnte. Kühne's Reinigungsverfahren unverdaulicher Gewebsbestandtheile durch successive Behandlung mit Pepsinsalzsäure und tryptischen Verdauungsflüssigkeiten gestattet jetzt die hier in Frage kommenden Gerüstsubstanzen in weit reinerem Zustande zu gewinnen als es früher irgendwie möglich war und bietet, wenn bei den Analysen von Präparaten verschiedener Bereitungen und verschiedener Herkunft eine gleiche procentige Zusammensetzung gefunden wird, auch bei amorphen Substanzen sicherlich keine geringere Garantie für deren Reinheit und chemische Individualität als die wohl ausgebildeten Krystallformen bei dem Hämoglobin, dem Bilirubin oder bei den Lipochromen.

Leichter noch als das Chitin der Gliederthiere lässt sich die Gerüstsubstanz der Gorgoniden und Antipathiden durch Behandlung mit verdünnter kalter Salzsäure von den anorganischen Salzen, durch mehrtägige Digestion (bei ca. 38° C.) mit kräftig peptisch und darauf mit tryptisch wirkenden Verdauungsflüssigkeiten von den Eiweissstoffen befreien und so ein hornartiger Rückstand erhalten, der aus den verschiedenartigsten Species dargestellt, eine übereinstimmende elementare Zusammensetzung zeigt. Das Verhalten dieser von Valenciennes als Cornein bezeichneten Substanz wurde, ebenso wie das seiner Zeretzungsprodukte von mir bereits früher¹⁾ beschrieben; hier genüge es hervorzuheben, dass das Cornein weder beim Eindampfen mit Salzsäure, noch nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder nach mehrtägiger Digestion mit verdünnter Natronlauge ein nach Art des Glykosamins, der Zuckerstoffe oder der Hyaline reducierend wirkendes Produkt liefert, dass daraus beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aber ein in dachziegelförmig aufgebauten Plättchen krystallisirender, äusserst hygroskopischer Körper entsteht, der nur in concentrirter Schwefelsäure als unlöslich, darin aber als jahrelang haltbar befunden wurde, das Cornikrystalliu. Das Cornein erinnert nur in wenigen Reactionen an die Eiweisskörper; beim Kochen mit

¹⁾ Vergleichend-physiologische Studien, I. Reihe, V. Abth., Heidelberg 1881, S. 2—16 und II. Reihe, I. Abth., 1882, S. 60 und 61.

concentrirter roher Salzsäure entsteht keine Roth- oder Violettfärbung, beim Erwärmen mit Salpetersäure löst es sich unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffdioxid zu einer rothbraunen Flüssigkeit und bei der Millon'schen Reaction färbt es sich nur sehr schwach röthlich; beim Schmelzen mit Kali liefert es jedoch ganz regelmässig ansehnliche Mengen von Indol.

Die Analysen des in beschriebener Weise gereinigten und bei 120° C. bis zu eintretender Gewichtsconstanz im Luftbade getrockneten Corneins führten zu folgenden Werthen:

Präparat I, dargestellt aus *Rhipidogorgia flabellum*.

- I. 0.5082 g hinterliessen 0.0017 g Asche = 0.33 pCt.
- II. 0.3095 g hinterliessen 0.0012 g Asche = 0.39 pCt.

Von den angewandten Substanzmengen sind bei den folgenden Analysen dementsprechend 0.36 pCt. in Abzug gebracht.

- III. 0.7864 g gaben 1.4106 g Kohlensäure (0.38471 g C) = 48.92 pCt.
Kohlenstoff und 0.4021 g Wasser (0.04466 g H) = 5.68 pCt.
Wasserstoff.
- IV. 0.5433 g gaben 0.9752 g Kohlensäure (0.2660 g C) = 48.96 pCt.
Kohlenstoff und 0.2898 g Wasser (0.0322 g H) = 5.93 pCt.
Wasserstoff.
- V. 0.6059 g lieferten 91.8 ccm Stickstoff bei 18.4° C. und 743 mm
Barometerstand = 0.103394 g oder 17.06 pCt. Stickstoff.

Präparat II, dargestellt aus *Gorgonia verrucosa*.

- I. 0.7394 g hinterliessen 0.0026 g Asche = 0.35 pCt. welche bei den folgenden Analysen in Abrechnung gebracht sind.
- II. 0.7827 g gaben 1.4022 g Kohlensäure (0.38242 g C) = 48.86 pCt.
Kohlenstoff und 0.4082 g Wasser (0.04536 g H) = 5.80 pCt.
Wasserstoff.
- III. 0.8789 g gaben 1.5849 g Kohlensäure (0.43225 g C) = 49.18 pCt.
Kohlenstoff und 0.4610 g Wasser (0.05122 g H) = 5.83 pCt.
- IV. 0.9027 g lieferten 138 ccm Stickstoff bei 26° C. und 751.4 mm
Barometerstand = 0.151254 g oder 16.76 pCt. Stickstoff.

Präparat III, dargestellt aus *Antipathes* (spec.?)

- I. 0.7251 g hinterliessen 0.0021 g Asche = 0.29 pCt.
- II. 0.4020 g hinterliessen 0.0008 g Asche = 0.20 pCt. In Abzug kamen demnach bei den folgenden Analysen 0.25 pCt. Asche.

- III. 0.5652 g gaben 1.0128 g Kohlensäure (0.2762 g C) = 48.86 pCt. Kohlenstoff und 0.3186 g Wasser (0.0354 g H) = 6.26 pCt. Wasserstoff. Der Gehalt an Wasserstoff wurde bei dieser Analyse nachweislich etwas zu hoch gefunden.
- IV. 0.3674 g lieferten 55.2 ccm Stickstoff bei 23.8° C. und 749 mm Barometerstand = 0.061007 g oder 16.60 pCt. Stickstoff.

Diese Ergebnisse machen es wahrscheinlich, dass dem Cornein die Formel $C_{30}N_9H_{44}O_{13}$ zukommt ¹⁾.

	Berechnet	Gefunden				
		bei Rhipidogorgia		bei Gorgonia		bei Antipathes
		I.	II.	I.	II.	
C ₃₀	48.78	48.92	48.96	48.86	49.18	48.86
H ₄₄	5.95	5.68	5.93	5.80	5.83	6.26
N ₉	17.07	17.06		16.76		16.60
O ₁₃	28.20	(28.34)	(28.05)	(28.58)	(28.23)	(28.28)

Fernerhin weisen dieselben auf eine Beziehung des Corneins zum Chitin ²⁾ wie zu den Kohlehydraten hin ³⁾, wofür sich aus den Umsetzungen des Corneins weitere Anhaltspunkte vorläufig zwar nur schwierig gewinnen lassen, solche sich voraussichtlich aber aus den, mich gegenwärtig beschäftigenden Untersuchungen einiger anderen als Conchiolin bezeichneten Gerüstsubstanzen ergeben werden.

¹⁾ Der geringe, aber constante Schwefelgehalt der Corneinpräparate muss auf nicht zu beseitigende Verunreinigungen bezogen werden und fällt bei der Formel ausserhalb jeder Berechnung.

²⁾ Ledderhose berechnete aus seinen Analysen für das Chitin die Formel: $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$, während Sundwik dafür die allgemeine Formel: $C_{60}H_{100}N_8O_{38} + nH_2O$, in welcher der Werth n zwischen 1 und 4 schwanken kann, aufstellte.

³⁾ Das Cornein wird vielleicht als die Amidoverbindung eines Kohlehydrates von der Formel: $C_{30}H_{26}O_{13}$ aufzufassen sein, in welchem die $9NH_2$ -Gruppen ähnlich wie in den Aldehyd-Ammoniaken gebunden sind.