

Mit alkoholischem Kali gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung.

Da dieses Oel ausserdem einen sehr charakteristischen, campherähnlichen Ketongeruch besitzt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass hier das wirkliche Acetyltetramethylen vorliegt.

Unter dem Namen »Acetyltetramethylen« ist früher¹⁾ eine Substanz beschrieben worden, welche aus der Acetyltetramethylencarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Die weitere Untersuchung²⁾ hat indessen gezeigt, dass dieser Körper kein Acetyltetramethylen ist, sondern das innere Anhydrid des Acetylbutylalkohols.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung der oben beschriebenen Producte, wie auch mit der Darstellung des Tetramethylenaldehyds beschäftigt.

649. B. Creydt: Ueber die Raffinose oder Melitose und ihre quantitative Bestimmung.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ursache der auffallenden Erscheinungen, an dem sogenannten »spitzen Zucker«, welcher mittelst gewisser Verfahren aus Rübenmelasse gewonnen wird, ist die Gegenwart von Raffinose oder Melitose von Tollens³⁾ aufgefunden worden, und es sind diese Beobachtungen von Scheibler⁴⁾ und von v. Lippmann⁵⁾ sowie von Loiseau u. A. bestätigt worden.

Wünschenswerth war nun, die Raffinose, welche von so grossem Einfluss ist, quantitativ bestimmen zu können, und schon in unserer früheren Publikation haben wir die Grundzüge hierzu angegeben⁶⁾.

In einer soeben erschienenen Mittheilung hebt auch Scheibler⁷⁾ die Wichtigkeit einer quantitativen Mittheilung hervor und giebt er

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1789.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2557.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 26. — Rischbiet und Tollens, diese Berichte XVIII, 2611; Ann. Chem. Pharm.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 1409, 1779.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 188, 3037.

⁶⁾ Creydt, Ann. Chem. Pharm.

⁷⁾ Diese Berichte XIX, 2868.

verschiedene vorläufige Notizen zu diesem Zwecke, welche sich auf die Eigenschaft des Methylalkohols, Raffinose aus »spitzem« Zucker leicht aufzunehmen, gründen.

Dies veranlasst mich (T.) darauf hinzuweisen, dass Herr R. Creydt auf meine Veranlassung nach den ursprünglich von ihm angegebenen Principien¹⁾ eine zweckdienliche Methode völlig ausgebildet und in ihren Grundzügen in einem speciell dem Zucker gewidmeten Journale bereits vorläufig publicirt hat²⁾, die ausführliche Abhandlung mit Angabe der Begründung, der erforderlichen kleinen Kunstgriffe, der Vorsichtsmassregeln etc. liegt fertig vor und wird in der nächsten Zeit publicirt werden.

Die betreffende vorläufige Mittheilung möge hier reproducirt werden.

Nach einer kurzen Einleitung folgt:

»Man kann die Raffinose auf zwei verschiedene Arten quantitativ bestimmen und zwar:

- I. Durch Polarisation und Inversion und Berechnung nach unten folgenden Formeln;
- II. Durch Oxydation mit Salpetersäure und gewichtsanalytische Bestimmung der hierbei aus der Raffinose entstehenden Schleimsäure.

I. Polarisations- und Inversions-Methode.

Zu diesem Zwecke wandte ich (Creydt) die von Reichardt und Bittmann³⁾ ausgearbeitete Art der Melasseuntersuchung an, mit Ausnahme kleiner Abweichungen, die hier noch nicht näher beschrieben werden können. Bei Anwendung von 5 ccm concentrirter Salzsäure von 38 pCt. HCl auf 100 ccm fand ich für je 100 Grade oder Skalentheile des Schmidt und Hänsch'schen Halbschattenapparates, welche reiner Rohrzucker oder reine Raffinose vor der Inversion zeigten, nachdem die Inversion ausgeführt war:

für Rohrzucker — 32.0° bei 20° C.⁴⁾

für Raffinose + 50.7° bei 20° C.⁵⁾

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2868.

²⁾ Die deutsche Zuckerindustrie von W. Herbertz 1886, XI. No. 17, S. 757.

³⁾ Vereins-Zeitschrift 32 B. (1882) October S. 764.

⁴⁾ Diese Zahl weicht von den Angaben von Clerget und Tuchschildt ab, stimmt dagegen befriedigend mit den von Gubbe gegebenen Werthen.

⁵⁾ Dieser Werth ist von Biard (Vereins-Zeitschrift 36 B. (1886) S. 804) angezweifelt, er ist jedoch das Resultat vieler sorgfältiger Versuche und stimmt u. a. auch zu den Zahlen von v. Lippmann (Diese Berichte XVIII, S. 3089) und besonders von Scheibler (Diese Berichte XVIII, S. 1782). Bei stundenlangem Invertiren von Raffinose gehen bekanntlich die Zahlen viel weiter zurück (l. c.).

Bei Gemengen von Raffinose und Rohrzucker wurden natürlich intermediäre Zahlen erhalten. Aus diesen intermediären Zahlen kann man durch Combination mit den für reinen Rohrzucker und reine Raffinose gefundenen Werthen den Gehalt an den beiden Zuckerarten ermitteln. Zu diesem Zwecke beobachtet man:

Directe Polarisation = A
 Polarisation bei 20° C. nach der Inversion = B
 Differenz beider Bestimmungen (Polarisationsverminderung) = C

Auf diese Grössen wendet man die folgenden Formeln an, deren Berechnung und Erläuterung später genau angegeben werden wird, man erhält so den Procentgehalt an Rohrzucker oder Z, und an Raffinose oder R:

$$Z = \frac{C - 0.493 A}{0.827}$$

$$R = \frac{A - Z}{1.57}$$

Diese Art der quantitativen Bestimmung giebt gute Resultate, sobald nicht noch sonstige polarisirende Stoffe, als z. B. Invertzucker oder Dextran, in den betreffenden Producten vorhanden sind; sind diese jedoch zugegen, so wird je nach dem mehr oder minder grossen Gehalt an diesen Substanzen das Resultat an seiner Richtigkeit mehr oder weniger starke Einbusse erleiden.

II. Schleimsäure-Methode.

Durch fremde polarisirende Stoffe wird die quantitative Bestimmung der Raffinose durch Oxydation zu Schleimsäure und Ermittlung dieser letzteren auf gewichtsanalytischem Wege nicht behindert.

Ein gewogenes Quantum der zu untersuchenden Substanz, in dem stets ziemlich nahe an 5 g Trockensubstanz enthalten sein müssen, wird mit 60 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.15 zusammengebracht und im Wasserbade bis auf $\frac{1}{3}$ seines ursprünglichen Volums¹⁾ eingedampft.

Hierdurch ist sämtliche vorhandene Raffinose zu Schleimsäure oxydirt. Nach dem Erkalten fügt man ein bestimmtes Quantum Wasser hinzu, um die aus dem Zucker etc. entstandene Oxalsäure am Auskrystallisiren zu hindern, ausserdem befördert man das Ausfallen der Schleimsäure durch Einrühren eines gewogenen Quantums Schleimsäure. Nach einer gewissen Zeitdauer ist die aus der Raffinose entstandene Schleimsäure mit der hinzugefügten ausgefallen, und man kann dieselbe auf einen vorher gewogenen Filter sammeln. Nachdem man durch

¹⁾ $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volums von Substanz + Säure. T.

entsprechendes Auswaschen die dem Niederschlage anhaftenden Verunreinigungen entfernt hat, trocknet man.

Man wägt hierauf nach dem Erkalten im Filtertrockengläschen, zieht das Filter sowie die eingebrachte Schleimsäure in Rechnung und kann so nun aus dem Vergleiche zwischen gefundener Schleimsäure mit den von mir auf gleiche Weise in vielen Versuchen mit abgewogenen Gemengen von Rohrzucker und Raffinose gefundenen Zahlen 71 Werthen gelangen, die die gesuchte Raffinose bis auf 0.3 pCt. genau angeben. Nähere Angaben über diese Methode werden in nächster Zeit ausführlich veröffentlicht werden.«

Besonders die Schleimsäure-Methode hat Schwierigkeiten bereitet, und nur durch sehr zahlreiche Versuche mit den verschiedensten zusammengewogenen Gemengen von Raffinose und Rohrzucker und durch verschiedene Abänderungen ist es R. Creydt möglich geworden, dieselbe brauchbar zu machen und empirisch eine graphische Tabelle auszuarbeiten, welche erlaubt, aus der erhaltenen Schleimsäuremenge die vorhanden gewesene Raffinose zu ermitteln.

Die Schleimsäure-Methode ist gegenüber der Polarisations-Methode (und auch vielleicht Scheibler's Methode) von der Gegenwart von Invertzucker und anderen drehenden Substanzen, welche keine Schleimsäure liefern, unabhängig und somit wohl in allen Fällen anzuwenden, da die einzige bis jetzt bekannte Substanz der Melasse, welche Schleimsäure liefert, das Lävulan v. Lippmann's¹⁾ nur selten oder in minimalen Mengen vorkommen wird.

Mit Hilfe der angegebenen Verfahren hat Creydt gefunden, dass auch gewöhnliche Melasse häufig (vielleicht immer) kleine Quantitäten Raffinose enthält, welche, wie besonders v. Lippmann²⁾ gefunden hat, in der Rübe vorkommt, sich in der Melasse anreichert und bei der Entzuckerung der Melasse anhäuft, bis sich durch ihren Einfluss »spitzer Zucker« abscheidet, und bis zuletzt Raffinose selbst krytallisirt.

In Betreff der Formel der Raffinose möge darauf hingewiesen werden, dass ich mit Ris chbriet in Gemeinschaft³⁾ ebenfalls angegeben habe, dass nicht die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ richtig ist, sondern eine andere, welche den thatsächlich gefundenen 15 pCt. Wasser entspricht, dass wir jedoch weiter dazu gelangt sind, nicht $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, sondern die Formel $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, welche 6 Mal die Glycose-Gruppe mit C_6 enthält und also doppelt so gross als die Loiseau-Scheibler'sche ist, für die richtige zu halten, eine Ansicht, welche ich auch heute noch vertrete.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1510.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 3087, 3335.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2614.

Ich möchte folglich einstweilen die Namen, welche Scheibler vorschlägt, nämlich Raffinotriose oder Mellitriose nicht annehmen und möchte vorziehen, bis völlige Sicherheit über die Moleculargrösse dieses Zuckers sowie einiger anderer erreicht sein wird, die alten Namen Raffinose oder Melitose beizubehalten. T.

650. L. Brieger: Ueber ein neues Krämpfe verursachendes Ptomaïn.

[Aus der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Arthur Nicolaier, der unter Flügge's Leitung arbeitete, fand in Erdproben einen anaëroben Bacillus, der bei Thieren die fürchterlichen Erscheinungen des Wundstarrkrampfes (*Tetanus traumaticus*) hervorruft. Die gleiche Bacterie züchtete Rosenbach aus der Wunde eines am Wundstarrkrampfe verstorbenen Mannes. Aus Fleischbrei, der vorzugsweise die Rosenbach'sche Microbie enthielt — Reinculturen des Tetanuserregers sind bisher überhaupt noch Niemandem geglückt —, habe ich eine Base dargestellt, welche bei Thieren den gleichen Symptomencomplex vermittelt, wie er nach Infection mit dem specifischen Bacillus zu Tage tritt. Dieses Ptomaïn, Tetanin von mir genannt, ist gemäss der Analyse seines in Blättchen krystallisirenden Platindoppelsalzes zusammengesetzt nach der Formel $C_{13}H_{30}N_2O_4$ (cf. Untersuchungen über Ptomaïne III. Theil).

Dem Tetanin bin ich kürzlich auch noch in menschlichen Cadavertheilen begegnet, die mehrere Monate lang übereinandergeschichtet der Fäulniss ungestört überlassen worden waren. Die Natur dieser Base liess sich nicht bloss durch die chemischen und physiologischen Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse erhärten.

| | Gefunden | Berechnet für $(C_{13}H_{30}N_2O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ |
|----|----------|---|
| Pt | 28.95 | 28.65 pCt. |

Neben dieser Base habe ich in den Tetanusculturen noch ein anderes Krämpfe verursachendes Ptomaïn gefunden. Und zwar gelang zunächst die Darstellung dieser Base nach den in meinen früheren Abhandlungen geschilderten Fällungsmethoden. Eine bessere Ausbeute erzielte ich aber, als ich folgendermaassen vorging.