

Wir sind in unserer Untersuchung also zu dem Resultat gelangt, dass man aus Pflanzensamen eine Substanz abscheiden kann, welche in den wesentlichen Eigenschaften mit dem aus dem Thierkörper gewonnenen Lecithin übereinstimmt und die gleichen Zersetzungsproducte liefert, wie dieses. Der Beweis für das Vorhandensein von Lecithin im Pflanzenorganismus ist dadurch vervollständigt worden.

Die Thatsache, dass bei Behandlung fein gepulverter Pflanzensamen das Lecithin nur theilweise, und zwar aus verschiedenen Mustern der gleichen Samensorte in sehr ungleichem Grade, in Lösung geht, ist bei der quantitativen Bestimmung des Fettgehaltes der Pflanzensamen zu beachten. Bei Ausführung dieser Bestimmung extrahirt man bekanntlich die Pflanzensamen mit Aether, dunstet den Extract ein und wiegt den Rückstand. Dieser Rückstand kann einen grösseren oder geringeren Theil des Lecithins enthalten. Der diesem Umstande entspringende Fehler wird freilich nur ein relativ geringer sein, wenn man es mit einem fettreichen Samen zu thun hat. Anders ist es bei Samen, welche, wie z. B. diejenigen der Wicke und Erbse, kaum 2 pCt. Aetherextract liefern, aber 1.2 — 1.3 pCt. Lecithin enthalten. Es wird das Gerathenste sein, im Aetherextract eine Phosphorbestimmung auszuführen, aus dem Resultat derselben den Lecithingehalt des Aetherextractes zu berechnen und sodann in Abzug zu bringen, so dass demnach der Aetherextract lecithinfrei in Rechnung gestellt wird.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

9. A. Angeli und G. Ciamician: Ueber die Oxydationsproducte gebromter Thiophene.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ciamician und Zanetti¹⁾ haben vor Kurzem gezeigt, dass die Pyrrole durch Einwirkung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung in die Dioxime der entsprechenden γ -Diketone verwandelt werden. Dabei hat sich ergeben, dass der Pyrrolring bei den verschiedenen

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1787.

Pyrrolen grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit besitzt, indem in manchen Fällen eine fast vollständige Umsetzung, in anderen hingegen keine Einwirkung stattfindet. Es lag nahe, diese Reaction, welche bei den Pyrrolen so interessante Ergebnisse geliefert hat und noch liefern wird, auch auf das Thiophen und seine Homologen zu übertragen, indessen blieben, wie dies schon in der obenerwähnten Abhandlung hervorgehoben wurde ¹⁾, alle diesbezüglichen Versuche erfolglos.

In der Absicht, auch für die Thiophene eine Reaction ausfindig zu machen, welche gestatten würde dieselben in glatter Weise in Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffatomenzahl und offener Kette überzuführen, haben wir versucht, eine andere ebenfalls beim Pyrrol angewandte Reaction für die Thiophene zu verwerthen. Es ist dieselbe, wie die vor einigen Jahren von Ciamician und Silber ²⁾ ausgeführte Oxydation gebromter Pyrrole mit Salpetersäure, wodurch diese Körper in Bibromaleinimid verwandelt werden. Diese Reaction wurde allerdings bei den Pyrrolen nicht zur Ermittlung der relativen Beständigkeit des stickstoffhaltigen Kernes benutzt, weil dabei überhaupt kein Austritt des Stickstoffs erfolgt und ausserdem die Umwandlung oft nicht glatt verläuft. Aus einer in jener Zeit gemachten Anmerkung im Laboratoriumstagebuch konnten wir entnehmen, dass das Tetrabromthiophen ein in sofern abweichendes Verhalten gegen rauchende Salpetersäure zeigt, als es fast vollständig in Bibromaleinsäure und Schwefelsäure unter Bromentwicklung verwandelt wird. Diese Angabe konnten wir durchaus bestätigen und es hat sich weiter gezeigt, dass α -Tribromthiotolen und β -Tribromthiotolen in ähnlicher Weise aufgespalten werden, indem aus letzterem Monobromcitraconsäure $[\text{COOH} \cdot \text{CBr} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}]$ und aus dem Ersteren dementsprechend eine Ketonsäure erhalten wird, die sehr wahrscheinlich als Bibromacetacrylsäure $[\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{COOH}]$ aufgefasst werden muss. Diese drei durch Oxydation der entsprechenden gebromten Thiophene erhaltenen Säuren besitzen, wie man sieht, dasselbe Kohlenstoffskelet, wie die Verbindungen, aus welchen Thiophen und die beiden Thiotolene durch Ringschliessung und Einführung des Schwefels entstehen, und es handelt sich daher auch in unserem Falle um eine Reaction, die gewissermaassen als eine Umkehrung des synthetischen Aufbaues dieser Körper zu betrachten ist. Wie bei den Pyrrolen die erwähnte Hydroxylaminreaction, so dürfte bei den Thiophenen die Oxydation der gebromten Derivate mit Salpetersäure bei quantitativer Verfolgung des Vorgangs Aufschluss über die Festigkeit des schwefelhaltigen Kernes gewähren.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1792.

²⁾ Diese Berichte XX, 698 und 2594.

Wir werden daher eine grössere Anzahl Thiophenderivate in dieser Richtung untersuchen und möchten jetzt nur über die Resultate, die wir vorläufig erhalten haben, kurz berichten.

Verhalten des Tetrabromthiophens.

Tetrabromthiophen, nach der Vorschrift V. Meyer's aus Thiophen bereitet, widersteht in höherem Maasse der Einwirkung der Salpetersäure als seine Homologen; trägt man z. B. 1 Theil desselben in 10 Theile auf -18° abgekühlter concentrirter Salpetersäure (1,52) ein, so sinkt das Pulver grösstentheils unverändert zu Boden und erst nach einiger Zeit verwandelt sich dasselbe in eine braune halbweiche Masse unter Rothfärbung der Flüssigkeit. Hebt man das Ganze aus der Kältemischung heraus, so findet unter Erwärmung und Entwicklung von Bromdämpfen vollständige Lösung statt. Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Eintragen des Tetrabromthiophens in rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Giesst man die vollständig erkaltete Flüssigkeit langsam in Wasser, so bildet sich anfangs eine krystalinische Ausscheidung, welche jedoch alsbald verschwindet. Die so erhaltene wässrige Lösung ist gelb gefärbt und milchig trübe durch die Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen. Nach einigen Tagen lösen sich dieselben jedoch vollständig auf und die Flüssigkeit wird klar und farblos. Beim Ausäthern derselben erhält man in grossen Mengen Bibrommaleinsäure. Sie wurde durch Destillation im Kohlensäurestrom in das Anhydrid verwandelt, welches alsbald als Bibromaleinsäureanhydrid erkannt werden konnte.

Verhalten des Tribrom- β -thiitolens.

Das β -Thiolen wurde aus brenzweinsäurem Natrium nach Volhard und Erdmann¹⁾ dargestellt und nach den Angaben dieser Forscher in das Tribromproduct übergeführt. Das letztere zeigte den richtigen Schmelzpunkt 34° . Trägt man es in die zehnfache Menge concentrirter ($d = 1,52$), durch eine Kältemischung abgekühlter Salpetersäure langsam ein, so findet sofort unter Zischen vollständige Lösung statt. Die Säure färbt sich dunkelroth und am Boden des Gefässes sammeln sich Bromtröpfchen an. Man giesst in die circa sechsfache Menge Wasser, neutralisirt die freie Salpetersäure grösstentheils durch Kali und schüttelt mit Aether aus. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, welche alsbald krystalinisch erstarrt. Im Vacuum über Aetzkalk von den letzten Spuren Salpetersäure befreit, wurde die Verbindung durch Fällen ihrer nicht zu verdünnten Benzollösung mit Petroläther gereinigt. Sie stellt farblose, glänzende Blätter dar, welche bei $100-101^{\circ}$ schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 454.

Die Analyse zeigte, dass das Monobromcitriconsäureanhydrid vorlag:

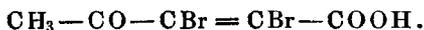
	Gefunden	Ber. für $C_5H_3BrO_3$
Br	41.92	41.88 pCt.

und in der That stimmen die von uns beobachteten Eigenschaften dieses Körpers mit den vorhandenen Angaben über dessen Verhalten überein; nur den Schmelzpunkt haben wir um einen Grad höher gefunden, als ihn Fittig und Krusemark¹⁾ angeben, indessen dürfte der kleine Unterschied darauf zurückzuführen sein, dass wir ein Zincke'sches Thermometer anwandten, dessen Skala bei $+40^\circ$ beginnt und dessen Temperaturangaben daher kaum der Fadencorrectur bedürfen.

III. Verhalten des α -Tribromthiitolens.

Das α -Thiitolen wurde nach Paal²⁾ durch Destillation von Lävulinsäure mit Schwefelphosphor dargestellt und nach V. Meyer's Angaben in das Tribromderivat umgewandelt. Das von uns verwendete Präparat schmolz bei 86° . Die Behandlung war dieselbe wie im vorigen Falle. Das α -Tribromthiitolen löst sich augenblicklich unter Zischen in der concentrirten (1.52) auf -18° abgekühlten Salpetersäure, wobei sich letztere rothfärbt, aber keine Ausscheidung von flüssigem Brom stattfindet. Beim Einbringen in Wasser erhält man eine gelbe, etwas trübe Lösung, welche, nach vorhergehender Abstumpfung des grössten Theiles der Salpetersäure, ausgeäthert wurde. Der flüssige Aetherrückstand ist nur in warmem Wasser löslich; dabei bleiben jedoch einige Oeltröpfchen ungelöst zurück. Die kalte, filtrirte Flüssigkeit wurde nochmals ausgeäthert und das wiedergewonnene Oel durch Anreiben mit wenig Wasser zum Erstarren gebracht. Die so erhaltene weisse Krystallmasse lässt sich aus wenig Wasser umkrystallisiren, zur vollständigen Reinigung haben wir sie aus ihrer Benzollösung mit Petroleumäther gefällt. Der Schmelzpunkt der reinen in kleinen farblosen Nadeln auftretenden Verbindung liegt bei $78-79^\circ$.

Wie oben erwähnt, führte die Analyse zur Formel der Bibromacetylacrylsäure:



	Gefunden	Ber. für $C_5H_4Br_2O_3$
C	22.26	22.06 pCt.
H	1.70	1.47 »
Br	58.74	58.82 »

Die neue Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich. Benzol nimmt sie ziemlich leicht

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 19.

²⁾ Die Thiophengruppe. Victor Meyer, S. 38.

