

Lösung, so erhält man einen in Alkalien sowohl wie in Säuren unlöslichen Körper vom Schmp. 273°, vielleicht ist derselbe mit dem von Abenius<sup>1)</sup> beschriebenen Diphenyldiketopiperazin (Schmp. 263°) identisch.

Wir möchten die Herren Fachgenossen bitten, uns das eben skizzierte Gebiet, sowie die Einwirkung von Rhodanverbindungen auf Chloracetanilid, welche hier schon untersucht wird, auf kurze Zeit zu überlassen.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

**358. Augustin Wróblewski: Notiz über das Verhalten der Sulfocyansäure zu den Magenfermenten.**

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die vor Kurzem in diesen Berichten veröffentlichte Mittheilung von M. Nencki: »Ueber das Vorkommen von Sulfocyansäure im Magensaft« hat mich bei der Ausführung von Verdauungsversuchen mit den anderen Säuren getroffen; es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, auch die Wirkung dieser Säure auf die Magenfermente zu beobachten, um so mehr, als M. Nencki selbst diese Frage gestellt hat.

Zu diesem Zwecke wurde eine  $\frac{1}{10}$  norm. Lösung der reinen Sulfocyansäure vorbereitet. Die Sulfocyansäure wurde durch Destillation einer Mischung von Rhodankalium und starker Schwefelsäure im Vacuum gewonnen.

Vor Allem sollte man ermitteln, ob irgend eine spezifische Wirkung der Sulfocyansäure auf das Pepsin zu Stande kommt. Dem entsprechend wurden nicht die natürlichen Verhältnisse im Versuche berücksichtigt, sondern solche, welche am stärksten die gesuchte Wirkung zu Tage bringen konnten.

Ich habe 10 ccm  $\frac{1}{20}$  norm. Salzsäure, 5 ccm einprocentiger Caseinlösung in Natronlauge und 0.05 g Pepsin gemischt und andererseits 10 ccm  $\frac{1}{20}$  norm. Sulfocyansäure, 5 ccm von derselben Caseinlösung und 0.05 g Pepsin bereitet. Die beiden sauren Mischungen wurden gleichzeitig bei 40° C. in den gleichweiten Probirgläschen digerirt. Nach dem Verlaufe von einer Stunde hatte sich in den beiden Mischungen gleichzeitig das Paranuclein abgespalten und die Verdauung schritt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1665.

parallel vorwärts<sup>1)</sup>, so dass man keine merklichen Unterschiede wahrnehmen konnte. Daraus kann man schliessen, dass kaum irgend welche specifische Wirkung der Sulfoeyansäure auf das Pepsin stattfinden kann.

Die parallel angestellten Proben mit dem nach Grützner vorbereiteten Carminfibrin haben eine stark hemmende Wirkung der Sulfoeyansäure bei der Verdauung des Fibrins gezeigt. Eine Mischung von 5 ccm einer  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure mit 1 ccm Pepsinlösung<sup>2)</sup> und  $\frac{1}{2}$  ccm vom Carminfibrin hat nach 10 Minuten nur wenige Fibrinflocken und nach 20 Minuten schon keine solchen enthalten; es war alles verdaut. Eine ähnliche, parallel vorbereitete Mischung, welche anstatt Salzsäure Sulfoeyansäure enthielt, war nach 10 Minuten farblos, das Fibrin war erst nach 20 Minuten etwas angegriffen worden und färbte sich schwach rosa.

Es wurden auch Mischungen mit kleineren Rhodansäuremengen vorbereitet, so z. B.:

	$\frac{1}{10}$ n. HCl	$\frac{1}{10}$ n. HCNS	Pepsinlösung	gequoll. Carmin-Fibrin	nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 12 Min.	nach 20 Min.	nach 30 Min.
a)	6 ccm	—	1 ccm	0.5 ccm	rosaroth Fibrin gequoll.	fast verdaut	verdaut	verdaut	verdaut
b)	5 ccm	1 ccm	1 ccm	0.5 ccm	farblos Fibrin geschr.	Lösung rosaroth	Lösung dunkel-rosa	fast verdaut	verdaut
					nach 40 Min.	nach 50 Min.	nach 1 Stunde		
a)	5.1 ccm	—	0.1 ccm	0.5 ccm	fast verdaut	verdaut	verdaut		
b)	5 ccm	0.1 ccm	0.1 ccm	0.5 ccm	wenig verdaut	fast verdaut	verdaut		

Beim Vergleichen der letzten zwei Proben ersehen wir, dass ein Zusatz der Sulfoeyansäure auch in der Menge von  $\frac{1}{50}$  der vorhandenen Salzsäure noch einen bedeutend verzögernden Einfluss auf die Verdauung des Fibrins ausübt.

Aehnlich wie die freie Sulfoeyansäure verhalten sich Rhodankalium und Rhodan ammonium, wie man z. B. aus Folgendem ersieht.

<sup>1)</sup> Wie man in solchen Fällen die Verdauungsvorgänge beobachten kann, ist aus meiner Mittheilung »Zur Kenntniss des Pepsins« ersichtlich. Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 21, Heft I.

<sup>2)</sup> Es wurde eine 1 procentige Pepsinlösung in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure verwendet und alle Versuche sind bei der Temperatur von 40° C. ausgeführt worden.

	$\frac{1}{10}$ n. HCl	KCNS	Pepsin- lösung	Fibrin	nach 5 Min.	nach 10 Min.	nach 20 Min.	nach 25 Min.	nach 30 Min.
a)	5 ccm	—	1 ccm	0.5 ccm	gequollen	fast verdaut	verdaut	verdaut	verdaut
b)	5 ccm	0.01 g	1 ccm	0.5 ccm	ge- schrumpft	Flüssigk. schwach rosa	stark rosa	fast verdaut	verdaut

Diese Verzögerung der Verdauung durch die Sulfoeyansäure kommt aber nicht von der specifischen Wirkung derselben auf das Pepsin her, sondern davon, dass das Fibrin in Gegenwart derselben stark schrumpft, was aus den folgenden Versuchen folgt. Das Carminfibrin wurde ohne Pepsinzusatz im Laufe einer Viertelstunde in  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure und parallel in  $\frac{1}{10}$  norm. Sulfoeyansäure gehalten; in der ersten war es sehr stark gequollen, die Conturen der Flocken sahen ganz verschwommen aus, in der zweiten war das Fibrin stark geschrumpft und in kleinen, scharf begrenzten Flöckchen vorhanden. Aehnlich verhielt es sich in der Lösung von 0.01 g Rhodanammium in 5 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Salzsäure. Diese schrumpfende Wirkung der Sulfoeyansäure bedingt, dass man besondere Kunstgriffe gebrauchen muss, um eine Caseïnlösung in derselben zu erhalten. Das Pepsin löst sich in dieser Säure leicht. Das Caseïn wird aus den Alkalilösungen nur durch sehr grosse Mengen der Rhodansalze ausgeschieden.

Das Vorhandensein der Sulfoeyansäure ausser in dem Magensaft in dem Mundspeichel, wie auch in der Milch hat mich veranlasst, einige Versuche mit Lab anzustellen. Eine Hansen'sche Labtablette in einem Liter Wasser gelöst und filtrirt stellte die verwendete Lablösung dar. Aus der folgenden Zusammenstellung ersehen wir eine durch Rhodankalium hervorgerufene starke Hemmung der Labwirkung.

Milch	Lablösung	KCNS	nach 20 Minuten	nach 6 Stunden
5 ccm	0.2 ccm	—	coagulirt	coagulirt
5 ccm	0.2 ccm	0.03 g	flüssig	flüssig

Die beiden mit frischer Milch angestellten Proben wurden bei der Temperatur von 40° C. gehalten.

Die nähere Untersuchung hat bewiesen, dass auch hier eine specifische Wirkung der Sulfoeyansäure nicht auf das Ferment, sondern auf das Eiweiss stattfindet. Eine zur Labprobe vorbereitete, stark opalisirende Caseïnlösung wurde nach dem Zusatze von kleinen Mengen von Sulfoeyansalzen sofort klar. Dass hier eine doppelte Umsetzung zu Stande kommt und das Caseïn aus dem gequollenen Zu-

stande in die wahre Lösung geht, auf welche das Labferment keine Wirkung haben kann, ist sehr wahrscheinlich.

Aus den obigen Ergebnissen will ich keine Schlüsse über die Bedeutung der Sulfoeyansäure im Magensaft ziehen, führe nur einige Beobachtungen als Beitrag zur Erklärung der von M. Nencki gestellten Frage an.

**359. A. Salomon und E. Pohl: Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Acetylentetracarbonsäureester.**

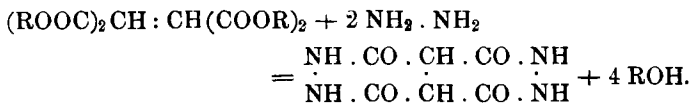
[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April von Hrn. A. Salomon.)

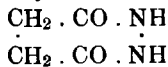
Die Mittheilungen in den letzten Heften des Journ. f. prakt. Chem. über die Arbeiten aus dem Laboratorium des Hrn. Prof. Curtius veranlassen uns, eine vorläufige Mittheilung zu machen über eine begonnene Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente uns der von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> zuerst beschriebene, nach der Vorschrift von C. A. Bischoff und C. Rach<sup>2)</sup> bereitete Aethylester der Acetylentetracarbonsäure:  $\text{CH}(\text{COOR})_2$   $\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOR})_2$ . Durch Einwirkung von Hydrazin auf diesen Ester in

wässrig-alkoholischer Lösung erhielten wir ein Dihydrasid, dem den Analysen nach folgende Formel zukommt:  $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \dot{\text{C}}\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$ ,  
entsprechend der Gleichung



Es war uns nicht möglich, ein Mittel ausfindig zu machen, um dieses Dihydrasid umzukrystallisiren. Auch das von Schöfer und Schwan<sup>3)</sup> hergestellte Monohydrasid der Bernsteinsäure:



konnte nicht umkrystallisirt werden.

Unser Dihydrasid war jedoch mit stark sauren Eigenschaften behaftet, es zersetzte sogar kohlen-saure Alkalien und so konnten wir es wenigstens durch mehrmaliges Lösen in Natriumcarbonatlösung und Wiederausfällen mit Salzsäure reinigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2632,

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 2781.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 51, 193.