

Um eine Vorstellung von der Stärke der Fermentwirkung zu erhalten, wurden die Milchzuckerlösungen mit bestimmten Mengen der Extracte versetzt und das Reductionsvermögen unmittelbar nach der Mischung und nach 6- sowie 24-stündiger Digestion bei 30° C. nach Allihn bestimmt, nachdem zuvor die geringen Mengen von Eiweiss mittels essigsäuren Eisens entfernt worden waren.

Die Zunahme der Reduction betrug beim jungen Hunde nach 6 Stunden 13 pCt., nach 24 Stunden 27 pCt. Beim Kalbe ebenso wie beim erwachsenen Hunde war die Zunahme der Reduction geringer, beim Rind war sie in Uebereinstimmung mit der qualitativen Probe nahezu gleich Null.

Physiologisches Institut zu Breslau, August 1895.

496. O. Hesse: Bemerkungen über Phenylcumalin und Pseudodicotoïn.

(Eingegangen am 12. August.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte, S. 1549, publicirten Ciamician und Silber eine Mittheilung über Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoïn, welche eine Ergänzung nöthig erscheinen lässt.

Bekanntlich wurde das Dicotoïn von mir als eine Verbindung von Cotoïn mit Phenylcumalin erkannt, was jetzt Ciamician und Silber bestätigen. Allein hinsichtlich des Schmelzpunktes des beiderseitig erhaltenen Phenylcumalins besteht noch eine Differenz, welche Ciamician und Silber damit zu erklären suchen, dass sie behaupten, meine Substanz sei nicht ganz rein gewesen, wie sich aus der betreffenden Analyse (76.08 pCt. C und 4.79 pCt. H anstatt 76.73 pCt. C und 4.65 pCt. H) ergeben soll. Demgegenüber habe ich aber anzuführen, dass die kryoskopische Bestimmung und sonstige Prüfung die absolute Reinheit¹⁾ dieser Substanz ergab, was wohl nicht überraschen darf, da diese Substanz aus einer schön krystallisirten, reinen Verbindung, dem Dicotoïn, dargestellt worden war. Für das Phenylcumalin von Ciamician und Silber finden wir keine Angaben darüber, wie dasselbe gewonnen wurde. Anscheinend erhielt Merck, dem Ciamician und Silber diese Substanz verdankten, das Phenylcumalin aus den Mutterlaugen und Nachproducten des Cotoïns. Um dieses angeblich reine, bei 68° schmelzende Phenylcumalin zu erhalten, habe ich damals, als Ciamician und Silber diese Substanz beschrieben, sofort alle Mutterlaugen und Nach-

¹⁾ Aus diesem Grunde wurde eine Wiederholung der Analyse für überflüssig gehalten.

producte vom Cotoïn, die mir zur Verfügung standen, untersucht und dies bis heute fortgesetzt, jedoch ohne Erfolg. Zwar wurden in einem Falle prächtige Krystalle erhalten, die alle die von Ciamician und Silber für ihr Phenylcumalin angegebenen Eigenschaften zeigten, auch ihren Schmelzpunkt von 68° beim Umkrystallisiren nicht änderten, allein nicht rein waren, indem deren alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid eine deutlich braunrothe Färbung gab, mithin noch Cotoïn enthielt. Nachdem aber die letzten Reste Cotoïn beseitigt waren, schmolz nun die Substanz ebenfalls bei 61° .

Ciamician und Silber übergehen das Verhalten ihres Phenylcumalins zu Eisenchlorid und es lässt sich nun nicht erkennen, ob ihre Substanz ganz frei von Cotoïn war oder nicht.

Ein zweiter Grund für die fragliche Schmelzpunktsdifferenz könnte die Art der Schmelzpunktsbestimmung sein. Ciamician und Silber bestimmten diesen Punkt im Schwefelsäurebad, ich dagegen im Roth'schen Apparat. Nun habe ich aber an anderem Orte gezeigt, dass nach der ersten Art der Schmelzpunkt nicht immer genau ermittelt werden kann, so dass nicht selten Differenzen von mehreren Graden beobachtet werden, um welche der Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad zu hoch gefunden wird. Immerhin möchte ich hier anfügen, dass mein Phenylcumalin beim langsamen Erhitzen ($1.5-1.8^{\circ}$ Temperaturerhöhung pro Minute) im Schwefelsäurebade (Kölbchen, Menge der Säure wie im Roth'schen Apparat) bei $61-62^{\circ}$ schmolz, also gegen 6° niedriger, als Ciamician und Silber für ihr Präparat gefunden haben¹⁾.

Ausser der Verbindung von Cotoïn mit Phenylcumalin, dem Dicotoïn also, wurde von mir noch eine Verbindung von Cotoïn mit Oxyphenylcumalin in Untersuchung genommen, welche ich Pseudodicotoïn nannte. Diese Verbindung war vor längerer Zeit von Tod erhalten, jedoch für Dicotoïn gehalten worden. Ich selbst habe diese Verbindung aus den zur Zeit zur Verfügung stehenden Cotoïnrückständen nachträglich darzustellen versucht, jedoch ohne Erfolg, und befinde mich daher in diesem Punkte vollkommen in Uebereinstimmung mit Ciamician und Silber. Da ich das von Tod dargestellte Präparat zu meinen Versuchen vollständig verbraucht habe und Tod

¹⁾ Ciamician und Silber behaupten, dass der Roth'sche Apparat gegenüber dem üblichen Schwefelsäurebade keinen Vortheil zeige. Ich möchte deshalb anführen, dass Lenz, der beiläufig bemerkt seine bezüglichen Untersuchungen im Auftrag des preussischen Kriegsministeriums machte, die Bestimmung des Schmelzpunktes mittels des Roth'schen Apparates als zweckmässigste und zuverlässigste fand, was ich, soweit ich die betreffenden Angaben kontrolliren konnte, bestätigen kann. Ciamician und Silber werden es mir daher wohl nicht verübeln, wenn ich ihrem Wunsche betreffs der Vergleichung der Schmelzpunkte nicht entspreche.

inzwischen leider gestorben ist, somit eine Neudarstellung des Pseudodicotoïns von dieser Seite ausgeschlossen ist, so bin ich vorerst nicht in der Lage, die Untersuchung des Pseudodicotoïns fortführen zu können.

So viel mir bekannt, stellte Tod das Pseudodicotoïn (dessen Verschiedenheit vom Dicotoïn er ja nicht kannte) in derselben Weise wie das Dicotoïn dar; nur das Ausgangsmaterial, die Cotorinde, war nicht ganz dasselbe. Es wird also die Gewinnung des Pseudodicotoïns auf die Qualität der angewandten Cotorinde zurückzuführen sein. Wie ich wiederholt angeführt habe und hier nochmals hervorheben möchte, wechselt die Qualität der Cotorinden. Dieser Wechsel wird zweifellos so lange fortbestehen, so lange die von Holmes¹⁾ angegebenen Ursachen andauern. Ob daher wieder Cotorinden zu uns gebracht werden, die Pseudodicotoïn liefern, wird die Zukunft lehren²⁾.

¹⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions (4) 1, 54.

²⁾ Ciamician und Silber führen als einen Beleg für die Richtigkeit ihrer Kritik meiner in diesen Berichten 27, 1182 ff. enthaltenen Mittheilung zwei Citate (S. 1550) an, denen ich nachzutragen habe, dass nach Citat 1) deshalb kein Acetyldioxymethylphenylcumarin erhalten wurde, weil bei mässiger Temperatur entwässertes Natriumacetat angewendet worden war. Leider war mir damals entgangen, dass Ciamician und Silber zur Darstellung dieser Verbindung frisch geschmolzenes Natriumacetat angewandt hatten. Ich habe später diese Versuche mit frisch geschmolzenem Natriumacetat wiederholt, von welchem ich in Anbetracht des vorerwähnten Resultats verhältnissmässig grosse Mengen nahm; dabei wurde das Cotoïn zum grösseren Theile in Acetyldioxymethylphenylcumarin verwandelt. Ciamician und Silber erhielten von dieser Verbindung bekanntlich nur kleine Mengen. Diese Differenz wird anscheinend durch die Art und die Menge des angewandten Natriumacetats bedingt. Da ich indess der Erledigung dieser Frage kein Interesse abgewinnen konnte, so habe ich mich in den Ann. d. Chem. einfach auf die Bestätigung der betreffenden Angabe von Ciamician und Silber beschränkt. Unrichtig ist also fragliche Stelle in diesen Berichten 27, 1184 nicht, wenn sie auch scheinbar im Widerspruch zu der in den Ann. d. Chem. 282, 193 steht. Die übrigen Bemerkungen von Ciamician und Silber, betreffend meine in diesen Berichten 27, 1184 enthaltene Mittheilung, übergehe ich, da dieselben durch meine in den Ann. d. Chem. 282, 191 niedergelegte Untersuchung gegenstandslos sind.