

säure, dass das Ammoniumhyperoxyd alle Eigenschaften anderer Metallhyperoxyde besitzt und sich mit Uebersäuren verbinden kann, wobei salzartige Substanzen entstehen.

Neutrales Hypertitanat-Baryumhyperoxyd, $\text{BaO}_2 \cdot \text{TiO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, wird durch doppelte Umsetzung des $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{TiO}_3$ und Baryumchlorids erhalten. Es setzt sich in Gestalt eines in Wasser schwer löslichen, voluminösen, gelben Niederschlages ab, welcher beim Trocknen über Schwefelsäure sich in ein gelbes Pulver verwandelt. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoffsperoxyd, was auf die Anwesenheit von Baryumhyperoxyd hindeutet. Bei der Einwirkung von Salzsäure entwickelt sich Chlor. Die Analyse des lufttrocknen Salzes (Bestimmung des Baryums) hat ergeben, dass das Salz 5 Moleküle Krystallwasser enthält.

Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Nickel auf das Natriumsalz der Uebertitansäure erhält man einen hellgrünen Niederschlag des Nickelsalzes. Bei der Einwirkung von Cobaltchlorür und Manganchlorür auf das Natriumsalz erhält man eine entsprechende Menge Cobalthyperoxyd, $\text{CoO}_2 \cdot \text{CoO}$, und Mangansperoxyd, wobei Sauerstoffentwickelt wird.

Odessa. Universität.

164. C. Paal: Zur Kenntniss der Glutinpeptonsalze.

[Mittheilg. aus dem pharmaceut.-chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. April.)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Mittheilung über die Peptonsalze des Glutins¹⁾ habe ich Bildungsweise und Eigenschaften dieser durch ihre leichte Löslichkeit in absolutem Methyl- und Aethyl-Alkohol gekennzeichneten Verbindungen beschrieben.

Je nach der Dauer der Einwirkung von überschüssiger, verdünnter Salzsäure auf Glutin (Leim, Gelatine) entstehen Peptonsalze von mehr oder minder hohem Gehalt an gebundener Salzsäure. Die nach der Gefrier- und Siede-Methode ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass das Molekulargewicht der Peptonsalze mit steigendem Säuregehalte abnimmt. Auch durch ihr Verhalten gegen Ammonsulfat unterscheiden sich die säurearmen Peptonsalze von denjenigen mit hohem Säuregehalte. Erstere werden durch dieses Salz aus ihren wässrigen Lösungen gefällt, letztere nicht. Jene sind daher als Vorstufen der eigentlichen Peptone, als Propeptonsalze anzusehen, während die durch Ammonsulfat nicht mehr fällbaren

¹⁾ Diese Berichte 25, 1202.

Producte zur Klasse der eigentlichen Peptone, im Sinne der Definition W. Kühne's, zu zählen sind.

In der erwähnten Abhandlung wurden auch Versuche mitgeteilt, die den Zweck hatten, die salzsauren Glutinpeptone auf ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Die angewandten Methoden der fractionirten Fällung, der Ueberführung in Sublimat-Doppelsalze und der Dialyse führten sämmtlich zum Resultate, dass die untersuchten Präparate Gemenge von unter sich sehr ähnlichen, nur durch ihren Gehalt an Salzsäure unterscheidbaren Peptonsalzen seien.

Nachstehend wird über einige weitere Versuche, Glutinpeptonsalze und freie Peptone durch Dialyse zu zerlegen, und über ihr Verhalten gegen Phosphorwolframsäure, sowie gegen Salzsäure unter Ausschluss von Wasser berichtet.

Glutinpeptonchlorhydrate.

Zu den Versuchen gelangten drei salzsaure Glutinpeptone, von verschiedenen Darstellungen herrührend, zur Anwendung.

In der eingangs erwähnten Abhandlung (loc. cit. p. 1204) ist die Bereitungsweise der Peptonsalze beschrieben worden. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der einmal mit Aether gefällten Salze im luftverdünnten Raume bei 100° wurden die Präparate wasserfrei erhalten. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus den nachfolgenden analytischen Daten.

Glutinpeptonchlorhydrat I.

Gef.: Asche	HCl	C	H
0.51	10.38	45.95	7.13 pCt.
0.57	10.56	45.85	6.88 »

Aus diesen Zahlen berechnet sich für die Zusammensetzung des freien Peptons abzüglich Asche und Salzsäure:

C	H
51.31	7.64 pCt.
51.31	7.39 »

Peptonchlorhydrat II.

Gef.: Asche	HCl	C	H
0.38	13.14	43.28	6.57 pCt.

Freies Pepton:

C	H
49.82	7.14 pCt.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in wässriger Lösung ergab nachfolgendes Resultat, wobei zu bemerken ist, dass die direct gefundenen Zahlen dem halben Molekulargewicht der Peptonsalze entsprechen. Es geht dies mit Sicherheit aus den in der ersten Abhandlung mitgetheilten Beobachtungen.

(loc. cit. p. 1232) hervor, wonach die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode in absolutem Aethylalkohol doppelt so hohe Zahlen für die Peptonsalze lieferten, als nach der Gefriermethode in Wasser. Dass die nach der Siedemethode in Alkohol ermittelten Zahlen dem wirklichen Molekulargewicht der Salze entsprechen, wurde durch die weitere Beobachtung bestätigt, wonach die aus den Salzen dargestellten freien Peptone nach der kryoskopischen Methode in Wasser Werthe ergeben gleich den für die Salze in alkoholischer Lösung gefundenen minus HCl.

Peptonsalz II n. d. Gefrier- methode in Wasser	Gewicht des Lösungs- mittels:	Gew. der Substanz:	De- pression:	$\frac{1}{2}$ Mol.- Gew.:	Mol.-Gew.:
	21 g	0.319 g	0.19 ^o	151	302
	21 »	0.796 »	0.44 ^o	168	336

Peptonchlorhydrat III¹⁾.

Gef.:	Asche	HCl	C	H
	0.18	12.12	43.38	6.98 pCt.
			43.54	6.43 »

Aus obigen Zahlen für das freie Pepton ber.:

	C	H
	49.36	7.56 pCt.
	49.52	6.93 »

Peptonsalz III ¹⁾ n. d. Gefrier- methode in Wasser	Gewicht des Lösungs- mittels:	Gew. der Substanz:	De- pression:	$\frac{1}{2}$ Mol.- Gew.:	Mol.-Gew.:
	23.7 g	0.4450 g	0.23 ^o	155	310
	23.7 »	0.9014 »	0.42 ^o	172	344

Aus dem Peptonsalz II wurde nach der schon beschriebenen Methode (loc. cit. p. 1230) mit Silbersulfat das freie Pepton II erhalten.

30 g Peptonsalz lieferten 24 g Pepton.

Die Ausbeute war daher fast quantitativ.

Pepton II.				
Gef.:	Asche	C	H	N ²⁾
	0.49	49.94	7.09	17.46 pCt.
	—	49.71	7.18	—

Wie ersichtlich befinden sich die aus der Analyse des freien Peptons abgeleiteten Procent-Zahlen für C und H in genauer Ueber-

¹⁾ Die drei Peptonsalze sind nicht identisch mit den in der ersten Abhandlung angeführten Präparaten Nr. I, II und III.

²⁾ Sämmtliche in dieser Mittheilung angeführten Procent-Zahlen für HCl, C, H und N beziehen sich auf aschefreie Substanz.

einstimmung mit den aus der Analyse des Chlorhydrates II für das freie Pepton berechneten Werthen (s. o.).

Freies Pepton II n. d. Gefrier- methode in Wasser	Gewicht des Lösungs- mittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
	21.8 g	0.361 g	0.12°	262
	21.8 »	0.905 »	0.27°	292

Die für das Molekulargewicht des freien Peptons ermittelten Zahlen stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit denen des Peptonsalzes, wenn man zu ersterem noch das Molekulargewicht der Salzsäure addirt:

Freies Pepton + HCl:	Peptonsalz II:
(262 + 36) = 298	302.
(292 + 36) = 328	336.

Diffusionsversuche.

I. 20 g des Peptonsalzes No. I (s. o.) wurden in der fünffachen Menge Wasser gelöst und während 3 Tagen gegen 1 L destillirtes Wasser dialysirt, das täglich erneuert wurde. Der Inhalt des Dialysators (J) und die vereinigten Aussenwässer (A) wurden gesondert in Platinschalen eingengt und die Rückstände J und A durch Erhitzen ihrer methyl- bzw. äthyl-alkoholischen Lösungen in vacuo zur Trockne gebracht.

Die Ausbeute an J betrug 7 g. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Gef.: Asche	HCl	C	H
0.08,	6.03,	47.91,	6.58 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich für das freie Pepton: 51.02 pCt. C, 6.84 pCt. H.

Das Peptonsalz J war kaum mehr löslich in Aethylalkohol, wurde aber von absolutem Metbylalkohol schon in der Kälte leicht und vollständig gelöst.

Von dem diffundirten Peptonsalz A wurden etwas über 12 g erhalten. Es war vollkommen löslich in absolutem Aethylalkohol und besass folgende Zusammensetzung:

Gef.: Asche	HCl	C	H
0.89,	13.44,	42.27,	6.69 pCt.

Freies Pepton Ber.: 48.86 pCt. C, 7.31 pCt. H.

Von diesem Salz wurden 11 g in wenig Wasser gelöst, nochmals der Dialyse unterworfen, und zwar wurden die innerhalb je 24 Stunden diffundirenden Salze an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gesondert aus ihren Lösungen zur Trockne gebracht und untersucht.

Das in feste Form gebrachte erste Diffusat stellte eine äusserst hygroskopische, poröse, gelbe, spröde, in Alkohol zerfliessliche Masse dar, die 1.21 pCt. Asche und 16.06 pCt. HCl enthielt.

Das in den nächstfolgenden 24 Stunden in das Aussenwasser übergegangene Diffusat unterschied sich von dem vorstehend erwähnten durch seine Schwerlöslichkeit in Aethylalkohol und seine geringere Hygroskopicität. Den veränderten Eigenschaften entsprach auch der geringere Gehalt an gebundener Salzsäure = 9.38 pCt.

II. Dass sich die durch Diffusion getrennten Bestandtheile der Peptonchlorhydrate und der freien Peptone nicht nur durch den verschiedenen Säuregehalt, sondern auch durch ihr Molekulargewicht erheblich unterscheiden, erhellt aus folgenden Versuchen: 8 g salzsaures Glutipepton II. (s. o.) wurden in wässriger Lösung der Diffusion gegen destillirtes Wasser unterworfen. Das Aussenwasser wurde einmal erneuert und die vereinigten Diffusate eingedampft. Das diffundirte Peptonsalz A ebenso wie das im Dialysator verbliebene Salz J wurden in bekannter Weise in feste Form übergeführt. Ausbeute an J = 1.5 g, an A = 4.5 g.

Analyse von J Gef. Procente: Asche 0.18, HCl 5.78, C 46.92, H 6.98.

» » A » » 0.49, » 14.28, » 41.56, » 6.35.

Präparat J erwies sich wieder fast unlöslich in Aethylalkohol, wurde aber von absolutem Methylalkohol leicht und vollständig aufgenommen.

A wurde in Form weisser, hygroskopischer Lamellen erhalten, die in beiden Alkoholen zerfliesslich waren.

Aus den analytischen Daten der Präparate J und A berechnen sich für die Zusammensetzung der freien Peptone, abzüglich Asche und Salzsäure, folgende Zahlen:

Pepton J: 49.82 pCt. C, 7.24 pCt. H.

» A: 48.53 » » 6.96 » »

Die Bestimmung des Molekulargewichts der beiden durch Dialyse getrennten Peptonchlorhydrate J und A geschah in wässriger Lösung nach der Gefriermethode:

	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	$\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.:	Mol.-Gew.:
J	22.7 g	0.329 g	0.11°	250	500
		0.887 »	0.27°	274	548
A	23.2 »	0.39 »	0.24°	133	266
		0.917 »	0.51°	148	296

Zum Vergleich wurde auch das Verhalten des aus dem Salz II mittels Silbersulfat dargestellten freien Peptons II (s. o.) bei der Dialyse geprüft.

In Anwendung kamen 8 g des Peptons in der vierfachen Menge Wasser gelöst. Das Aussenwasser wurde nach 24 Stunden erneuert und die vereinigten Diffusate von 2 Tagen, wie auch der Inhalt des Dialysators auf dem Wasserbade eingeeengt. Die concentrirten

Lösungen von J (Inhalt) und A (Aussenwasser), durch Eintropfen in das zehnfache Volum absoluten Alkohols gefällt, lieferten die beiden Peptonfractionen in Gestalt weisser, käsiger Flocken, die mit absolutem Alkohol gewaschen und für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet wurden.

J Gef. Procente: Asche 0.64, C 49.38, 49.43, H 7.12, 6.98.

A » » » 0.68, » 47.42, 47.29, » 6.98, 7.14.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach der kryoskopischen Methode in wässriger Lösung ausgeführt:

	Gewicht des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.
J	19.6 g	0.3744 g	0.11°	330
	—	0.858 »	0.24°	346
A	18.8 »	0.321 »	0.15°	216
	—	0.836 »	0.42°	201

Wie ersichtlich, kann also auch das freie Pepton durch Diffusion in Fractionen zerlegt werden, deren Molekulargewichte annähernd im Verhältniss von 2 : 3 stehen.

Verhalten der Glutipeptonsalze gegen Phosphorwolframsäure.

Schon in der ersten Mittheilung wurde über Versuche berichtet, aus den Peptonchlorhydraten mittels Phosphorwolframsäure die freien Peptone zu isoliren (loc. cit. pag. 1229). Diese Versuche ergaben hinsichtlich der Ausbeuten, wie schon erwähnt, kein sehr befriedigendes Resultat und führten mich zu der ebenfalls schon beschriebenen, quantitative Ausbeuten liefernden Methode der Isolirung der freien Peptone aus ihren Chlorhydraten mit Silbersulfat.

Um auch die in den Glutipeptonsalzen enthaltenen, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Substanzen kennen zu lernen, wurden zwei orientirende Versuche in folgender Weise durchgeführt:

I. Versuch. 30 g Glutipeptonchlorhydrat, Präp. Nr. III, wurden in dem fünffachen Gewicht Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und eine concentrirte, wässrige Lösung von Phosphorwolframsäure¹⁾ solange zugegeben, als noch ein Niederschlag erfolgt. Die Fällung wurde abfiltrirt und durch Waschen mit sehr verdünnter Schwefelsäure möglichst von der Mutterlauge befreit. Aus

¹⁾ Die zu den Versuchen verwendete käufliche Phosphorwolframsäure wurde von geringen basischen Beimengungen durch Lösen in wenig abs. Alkohol und Zusatz von ein paar Tropfen conc. Schwefelsäure getrennt. Die basischen Bestandtheile werden dadurch als in Alkohol unlösliche Sulfate gefällt.

den vereinigten, auf 50—60° erwärmten Filtraten entfernt man die darin enthaltene Phosphorwolframsäure und Schwefelsäure durch Zusatz reiner, concentrirter, wässriger Barytlösung bis zur deutlich alkalischen Reaction. Aus der vom Barytniederschlag durch Filtration getrennten Flüssigkeit wurde der in Lösung gegangene Baryt mit verdünnter Schwefelsäure vollständig ausgefällt und das Filtrat zur Beseitigung der aus dem angewandten Peptonchlorhydrat stammenden Salzsäure mit Silbersulfat in der Wärme digerirt, bis in einer Probe der Lösung Silber nachweisbar ist. Nach Ausfällung des in Lösung gegangenen Silbers mit Schwefelwasserstoff und Verjagen des letzteren wurde die im Filtrate vorhandene Schwefelsäure mit Barythydrat in der Wärme genau ausgefällt, bis weder Baryum noch Schwefelsäure nachzuweisen waren. In der Lösung ist jetzt nur mehr der durch Phosphorwolframsäure nicht fällbare Antheil des Peptonsalzes in Form der freien Basen enthalten. Proben der eingeeengten Lösung zeigten deutliche Biuretreaction und wurden durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt.

Die bis zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit wird durch Alkohol nur theilweise gefällt; erst auf Zusatz von Aether wurde die Base vollständig in Form zäher, schwach gelblich gefärbter Klümpchen abgeschieden, die im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet wurden. Die Substanz erwies sich stark aschehaltig und zwar bestand der Glührückstand fast ausschliesslich aus Kalk, der aus dem angewandten Barythydrat stammte¹⁾.

Gef. Procente: Asche 6.26, N 15.71 (auf aschefreie Substanz ber.).

Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag, welcher aus dem Peptonchlorhydrat III, wie vorstehend angegeben, erhalten worden war, wurde durch Zerlegen mit Barythydrat das freie Pepton in bekannter Weise isolirt. Durch Fällung mit Alkohol wurde es als schneeweisses, zerreibliches, etwas hygroskopisches Pulver erhalten und für die Analyse in vacuo bei 100° getrocknet.

Ber. Procente: Asche 0.17, C 49.33, H 7.30.

Molekulargewichtsbestimmung in Wasser nach der Gefriermethode:

Gew. des Lösungsmittels:	Gew. der Substanz:	Depression:	Mol.-Gew.:
22.5 g	0.31 g	0.10°	262.
	0.674 •	0.20°	285.

Die Werthe der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit den Zahlen, welche aus der Analyse des Salzes III für das freie Pepton berechnet wurden

¹⁾ Die reinsten käuflichen Präparate enthielten noch geringe Mengen Kalk, von dem sie auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser nicht ganz befreit werden konnten.

und mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung dieses Salzes (s. o.).

II. Versuch. 30 g Glutinpeptonchlorhydrat II wurden in sehr verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure gefällt und aus dem Filtrat der nicht fällbare Antheil nach der im 1. Versuch beschriebenen Methode von Phosphorwolframsäure, Schwefelsäure und Salzsäure mit Baryhydrat und Silbersulfat befreit. Die stark eingeengte Lösung wurde in das mehrfache Volum abs. Alkohols eingetragen und so eine weisse, flockige Fällung (2.7 g) erhalten. Die Substanz enthielt 3.29 pCt. Asche, fast ausschliesslich aus Kalk bestehend. Es wurde versucht, die Verbindung durch Dialyse gegen destillirtes Wasser von ihren anorganischen Beimengungen zu befreien, was aber nicht gelang, denn die Analyse der im Dialysator verbliebenen Substanz ergab folgendes Resultat:

Gef. Procente: Asche 3.97, C 43.88, H 7.06.

Beim Dialysiren war also die Substanz aschereicher geworden, was sich durch die Annahme erklären lässt, dass das in der Substanz vorhandene Calcium an einen Theil des durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Peptons als Calciumsalz gebunden ist. Durch die Dialyse ist nur ein Theil des freien Peptons entfernt worden, wodurch die Anreicherung des Präparates an Asche ihre Erklärung findet. Die so erhaltene Substanz zeigte schwache Biuretreaction und wurde weder von Ammonsulfat noch von Phosphorwolframsäure gefällt. Die alkoholische Mutterlauge von der ersten Fällung der vorstehend genannten, noch nicht dialysirten Substanz lieferte ein weiteres Product, das sich durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von ersterem unterscheidet. Durch Aether wird es aus alkoholischer Lösung als gummiartige, hygroskopische, schwach gelbliche Masse gefällt, die in vacuo bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die Substanz erwies sich als nahezu aschefrei.

Gef. Procente: C 43.04, H 7.01, N 11.03.

Auch dieser Körper wird von Ammonsulfat und Phosphorwolframsäure nicht gefällt und zeigt schwache Biuretreaction.

Wahrscheinlich ist die Fällbarkeit durch Alkohol, welche der zuerst erhaltenen Fraction zukommt, durch ihren Kalkgehalt bedingt. Leider reichte die Menge des vorhandenen Materials nicht aus, um zu prüfen, ob etwa die kalkhaltige Verbindung nach erfolgter Elimination des Kalks mit der berechneten Menge Oxalsäure sich als alkohol-löslich erweist.

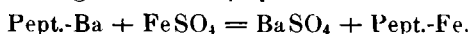
Jedenfalls darf aus diesen Versuchen, die ich nur als vorläufige betrachte, geschlossen werden, dass bei gemässiger Einwirkung von Salzsäure auf Glutin (Gelatine) die Hauptmenge desselben peptonisirt wird, während ein geringerer Theil davon in Hydrolysirungsproducte übergeht, die nach Eigenschaften und Zusammensetzung zwischen

den eigentlichen Peptonen und den letzten Spaltungsproducten der Gelatine, den einfachen Amidosäuren stehen.

Aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag, welcher die im Peptonsalz II enthaltenen Peptone gebunden enthält, wurden diese durch Behandlung mit überschüssigem Baryhydrat in Lösung gebracht, der Barytüberschuss durch Kohlensäure gefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeeengt, von einer nachträglich ausgefallenen, geringen Menge Baryumcarbonat abfiltrirt und die Lösung in das mehrfache Volum Alkohol eingegossen. Man erhält so das Glutinpeptonbaryum als schneeweissen, flockigen, etwas hygroskopischen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein leichtes, in jedem Verhältniss in Wasser lösliches Pulver darstellt.

Gef. Procente: Ba 9.25.

Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Ferrosulfat wurde eine wässrige Lösung von Ferropepton erhalten:



Die Lösung verhält sich ebenso wie das schon beschriebene Ferrosalz des Albuminpeptons¹⁾. Wie dieses ist es nur bei Luftabschluss beständig und verwandelt sich beim Stehen an der Luft, noch rascher beim Erwärmen, unter Aufnahme von Sauerstoff in freies Glutinpepton, das gelöst bleibt, und Eisenhydroxyd, welches sich quantitativ abscheidet. In der Kälte ist die Fällung des Eisenhydroxyds erst in einigen Tagen beendet.

Verhalten des Glutinpeptonchlorhydrats in absolut alkoholischer Lösung gegen gasförmige Salzsäure.

In der ersten Mittheilung (loc. cit pag. 1205—1206) wurde gezeigt, dass der Gehalt an gebundener Salzsäure in den Glutinpepton-salzen mit der Dauer der Einwirkung und der Concentration der wässrigen Salzsäure steigt. So wurden Peptonchlorhydrate dargestellt, welche zwischen 11—18 pCt. Salzsäure enthielten. Bei sehr langer Einwirkung (8-tägiges Kochen) tritt nach Versuchen von Guttenberg²⁾ vollständige Spaltung der Glutinpeptonmoleküle ein, sodass schliesslich mit jedem ursprünglich im Gelatinemolekül vorhandenen *N*-Atom ein Molekül Salzsäure in Verbindung tritt.

Ich habe nun auch das Verhalten eines Glutinpeptonsalzes gegen Salzsäure in absolut alkoholischer Lösung unter Ausschluss von Wasser geprüft.

10 g des in vacuo bei 100° getrockneten salzsauren Glutinpeptons (Präp. III) wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst und in die in

¹⁾ Diese Berichte 27, 1840.

²⁾ Münchener medic. Wochenschr. 1896, pag. 147.

einem mit aufrecht stehenden Kühler und Gaszuleitungsrohr versehenen Kolben befindliche Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade trocken, gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf wurde die Substanz durch Abdampfen und Erhitzen im luftverdünnten Raum auf 100° unter wiederholtem Zusatz von absolutem Alkohol, behufs Verdrängung der letzten Reste von mechanisch anhaftender Salzsäure, zur Trockne gebracht. Dies so erhaltene Salz besass das Aussehen des Ausgangsproducts.

Gef. Procente: Asche 0.2, HCl 12.86, C 44.38, 44.18, H 7.22, 7.02.

Freies Pepton aus vorstehenden Daten berechnet:

C 50.88, 50.54, H 7.88, 7.65 pCt.

Zum Vergleich sei hier nochmals die Zusammensetzung des Ausgangsproducts (Präp. III) angeführt:

Gef. Procente: Asche 0.18, HCl 12.12, C 43.38, 43.54, H 6.98, 6.43.

Auf freies Pepton berechnet:

C 49.36, 49.52, H 7.56, 6.93 pCt.

Es hat somit bei Behandlung des Salzes mit gasförmiger Salzsäure nur eine geringfügige Vermehrung des Gehalts an gebundener Säure stattgefunden, jedenfalls bedingt durch die Anwesenheit sehr geringer Mengen Wasser, welche zum Theil von aussen in die hygroskopische, alkoholische Lösung hineingelangt sein könnten, die aber auch zum anderen Theil bei der durch die alkoholische Salzsäure noch weiter stattgefundenen Esterificirung entstanden sein werden.

Schon in der ersten Mittheilung (loc. cit. pag. 1208) habe ich nachgewiesen, dass die nach dem dort beschriebenen Verfahren dargestellten alkohollöslichen Glutipeptonchlorhydrate (und ebenso die salzsauren Albuminpeptone¹⁾ mehr oder minder vollständig esterificirt sind. Der bei der Verseifung dieser Peptonester abgespaltene Aethyl- resp. Methyl-Alkohol wurde in einigen Fällen quantitativ bestimmt. Der mehr oder minder hohe Grad der Esterificirung giebt sich aber auch durch die Elementaranalyse zu erkennen, da die salzsauren Peptonester einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt besitzen, als die durch längeres Kochen mit Wasser verseiften Pepton-salze (loc. cit.). Berechnet man z. B. aus den für ein beliebiges esterificirtes Peptonsalz erhaltenen analytischen Daten die Zusammensetzung des freien Peptons bzw. Peptonesters, so findet man häufig Zahlen, die höher sind als der Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff des Ausgangsmaterials, der Gelatine. Das ist auch der Fall bei dem vorstehend erwähnten Salz III nach erfolgter Behandlung mit Salzsäure (s. o.) in alkoholischer Lösung. Es hat also hierbei eine Esterificirung stattgefunden, wie ein Vergleich der Procentzahlen

¹⁾ Diese Berichte 27, 1836.

an Kohlenstoff und Wasserstoff für die freien Peptone vor und nach der Einwirkung der Salzsäure deutlich zeigt. Nothwendigerweise musste dabei Wasser frei werden, das, wie schon erwähnt, die Ursache der sehr geringen Erhöhung des Säuregebhalts sein konnte.

Obiger Versuch zeigt, wie zu erwarten war, dass bei Ausschluss von Wasser eine nennenswerthe Einwirkung von Salzsäure auf das Peptonsalz nicht stattfindet und eine weiterfortschreitende Peptonisation demnach nur bei Gegenwart von Wasser möglich ist. Dieses Ergebniss spricht somit von Neuem für die heutzutage wohl kaum mehr bestrittene Ansicht, dass das Wesen der Peptonisation in einer Spaltung der hochmolekularen Proteinstoffe unter gleichzeitiger chemischer Bindung der Elemente des Wassers besteht.

Meinem ehemaligen Privatassistenten, Hrn. Dr. W. Schilling, der mich bei dieser schon vor einigen Jahren ausgeführten Untersuchung auf das Eifrigste unterstützt hat, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

**165. F. Kehrmann und Alexander Wetter:
Ueber Aposafranine und Azonium-Verbindungen aus
Tolusafranin.**

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass es leicht ist, beide Aminogruppen des Phenosafranins durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu den Salzen des Phenylphenazoniums¹⁾ zu gelangen, lag der Versuch nahe, das Tolusafranin des Handels in analoger Weise abzubauen. Die sich ergebenden Resultate konnten möglicherweise Anhaltspunkte zur Beurtheilung von Zusammensetzung und Constitution mancher Handelsmarken des Safranins liefern.

Wir haben diesbezügliche Versuche angestellt und möchten heute über einige Resultate berichten, die uns die Untersuchung eines schön krystallisirten Tolusafranins ergeben hat, welches wir der Liebesswürdigkeit von Hrn. Dr. Rud. Geigy, Chef der Firma Geigy & Co. in Basel, verdanken.

Das scheinbar einheitliche, derbe metallisch-grün glänzende Krystalle bildende Chlorhydrat dieses Tolusafranins lieferte zunächst durch Eliminirung einer Aminogruppe ein Gemisch von zwei Aposafraninen, welche in Form der Chlorhydrate getrennt werden konnten. Die Analyse bewies, dass hier ein Mono- und ein Di-Methylaposafranin vorlagen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2316.