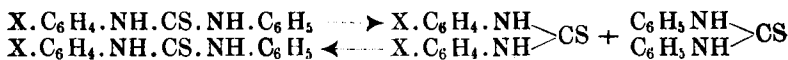


Ausserdem wurde die Identität mit auf anderem Wege erhältlichem Phenyl-*o*-tolylthioharnstoff durch Darstellung des später noch zu beschreibenden Disulfides und dessen Acetylderivates festgestellt.

Nach den vorstehenden Versuchen ist demnach nachgewiesen, dass die Reaction zwischen Thioharnstoffen:



eine umkehrbare ist und der Verlauf derselben in der einen oder anderen Richtung je von der Natur der entsprechenden Thioharnstoffe oder richtiger deren Componenten Senföl und Amin abhängt.

222. Karl Braun und Emil C. Behrendt: Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette.

(Eingegangen am 1. April 1903.)

Ueber die Rolle, welche die freiwerdenden Fettsäuren bei der fermentativen Spaltung von Fetten und Oelen spielen, finden wir in der Literatur zwei Angaben, welche in directem Widerspruch zu einander stehen. Während Green¹⁾ und Siegmund²⁾ feststellten, dass die freie Acidität der Bildung neuer Fettsäuren hinderlich sei, wiesen Connstein, Hoyer und Wartenberg³⁾ durch zahlreiche Versuche, lediglich durch Spaltung mit Hilfe von Ricin nach, dass die entstandene freie Säure nicht nur fördere, sondern dass sogar durch Zusatz geringerer Mengen organischer Säuren eine weitere Spaltung eintrete.

Der Umstand nun, dass die letztgenannten Verfasser nur Ricinusamen zur Spaltung benutzten, veranlasste uns, gleichartige Versuche mit dem, dem Ricin in physiologischer Beziehung nahestehenden Abrin zu unternehmen. Unsere ferneren Beobachtungen erstreckten sich dann auf die Brauchbarkeit des Emulsins, sowie des Glucosids von *Arctostaphylos uvae ursi*, des Arbutins.

Zuvörderst wurden die Versuche von Connstein, Hoyer und Wartenberg von uns bestätigt. Wir verfahren hierzu in der Weise, dass wir 15 ccm Ricinusöl¹⁾ mit 10 ccm 1-proc. Chloralhydratlösung vermischten und nach Zusatz von 2.5 g möglichst fein verriebenen

¹⁾ Proc. Royal Soc. 48, 370 [1890].

²⁾ Monatshefte für Chem. 11, 272 [1890]. Sitzungsberichte d. k. k. Akad. der Wissensch. Wien. Mathem.-naturwissensch. Klasse, Band C, Abth. I. Juli 1891.

³⁾ Diese Berichte 35, 3988 [1902].

⁴⁾ 15 ccm des angewandten hellgelben Ricinusöles wogen 16.6800 g.

Ricinusölsamens die Acidität¹⁾ feststellten. In einer zweiten Versuchsreihe neutralisirten wir die vorhandenen Säuren sehr genau mit Natronlauge und erzielten folgendes Resultat:

1. Versuchsreihe (Temp. 15°).			2. Versuchsreihe (Temp. 15°).		
Zeit	Titriert ccm	Natronlauge	Zeit	Titriert ccm	Natronlauge
sofort		0.3	nach 48 Stunden		1
nach 24 Stunden		0.6	» 72 »		1
» 48 »		2.4	» 96 »		0.6
» 70 »		3.6	» 120 »		0.1

Aus diesen Tabellen geht zur Genüge hervor, dass in neutraler Lösung die Spaltung der Fette bedeutend zurückbleibt hinter der in saurer Lösung.

Die Versuche mit *Abrus precatorius* (Semen Jequirity) haben wir nun in ganz analoger Weise ausgeführt, in den meisten Fällen jedoch unter Fortlassung eines Conservierungsmittels. Chloralhydrat, Chloroform, Thymol etc. schienen uns ungeeignet aus dem Grunde, weil die Natronlauge auf dieselben zersetzend einwirkt. Wir arbeiteten daher in wässriger Lösung. Wenn dies ja auch aus dem Grunde bedenklich war, weil dadurch der Entwicklung von Bacterien, die eine Zersetzung der Fette herbeizuführen im Stande wären, ungehindertes Spiel gelassen wurde, so glaubten wir dennoch über diesen Nachtheil hinwegsehen zu dürfen, da ein grosser Theil der Natronlauge weniger zur Neutralisation vorhandener Säuren als vielmehr zur Spaltung der Conservierungsmittel verwandt wurde.

3. Versuchsreihe (Temp. 15°).

Angewendet 15 ccm Ricinusöl. 10 ccm 1-proc. Chloralhydratlösung.
25 g zerriebener *Abrus precatorius*.

Zeit	Titriert ccm	Natronlauge
sofort		0.3
nach 20 Stunden		3.6
» 40 »		3.6
» 92 »		3.0

Die freiwerdende Säure wirkt also in diesem Falle nicht fördernd.

4. Versuchsreihe (Temp. 15°).

Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 10 ccm 1-procentiger Chloralhydratlösung,
25 g zerriebener *Abrus precatorius*.

Bei diesen Versuchen wurde die freiwerdende Säure jedesmal neutralisirt.

¹⁾ Wir titrirten mit einer annähernd $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Die sämmtlichen, in der Arbeit vorgenommenen Titrationsen wurden mit derselben Lösung ausgeführt.

Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge
1. Präparat		2. Präparat		3. Präparat	
nach 20 Stdn.	3.6	nach 40 Stdn.	3.6	nach 92 Stdn.	3.0
» 44 »	3.1	» 88 »	3.7	» 112 »	2.8
» 92 »	5.1	» 108 »	3.0	» 150 »	5.1
» 112 »	2.5	» 149 »	4.6		

5. Versuchsreihe (Temp. 15°).

Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm destillirtes Wasser, 25 g zerriebener *Abrus precatorius*.

Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge
1. Präparat		2. Präparat	
		sofort	0.2
nach 24 Stunden	3.1	nach 24 Stunden	3.0
» 48 »	3.2	» 48 »	3.4

6. Versuchsreihe (Temp. 15°).

Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm destillirtes Wasser, 25 g zerriebener *Abrus precatorius*.

Bei diesen Versuchen wurde die freie Säure jedesmal neutralisirt.

Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge
1. Präparat		2. Präparat		3. Präparat	
nach 48 Stdn.	5.0	nach 24 Stdn.	3.4	nach 24 Stdn.	3.0
» 72 »	7.5	» 48 »	3.9	» 48 »	3.7
		» 72 »	4.7	» 72 »	5.9
				» 96 »	6.8

Aus diesen Versuchen ist also ersichtlich, dass durch Anwendung von *Abrus precatorius* die Spaltung der Fette befördert wird, wenn man die anfangs entstehenden freien Säuren durch Natronlauge neutralisirt.

Wir wandten weiterhin zur Spaltung Emulsin an, in süßen Mandeln enthalten. Es wurden analog wie bei dem *Abrus* 25 g fein verriebene, süsse Mandeln mit 15 ccm Ricinusöl und 25 ccm destillirtem Wasser innig verrieben und in gewohnter Weise titriert.

7. Versuchsreihe (Temp. 15°).

Zeit	Titriert ccm Natronlauge
sofort	0.3
nach 24 Stunden	2.5
» 48 »	1.5
» 72 »	1.4
» 96 »	0.9

Daraus geht hervor, dass das Emulsin die Fette nur in geringem Maasse spaltet, und dass die freie Acidität weiterer Säurebildung kaum förderlich ist.

Die Thatsache, dass ganz allgemein Fermente bei Spaltungen von Glucosiden eine wesentliche Rolle spielen, veranlasste uns, den Umstand zu untersuchen, ob sich die Glucosidzerlegung unter gleichzeitiger Spaltung der Fette vollzieht. Als Beispiel eines Glucosids wählten wir das in den Bärentraubenblättern (*Folia uvae ursi*) enthaltene Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, welches leicht in Glucose und Hydrochinon gespalten wird. 25 g fein verriebener Bärentraubenblätter wurden demgemäss mit 15 ccm Ricinusöl und 25 ccm Wasser zu einer innigen Emulsion vermengt und in bestimmten Zeitabschnitten die Acidität des Gemenges festgestellt. Daneben wurden an Mischungen derselben Menge Bärentraubenblätter mit 25 ccm Wasser Controlltitrationen vorgenommen. Dabei ergab sich, dass bei Anwesenheit von Ricinusöl eine vermehrte Acidität so gut wie garnicht festzustellen war, was aus folgenden Versuchsreihen hervorgeht.

8. Versuchsreihe (Temp. 15°).		9. Versuchsreihe (Controlltitrationen) (Temp. 15°).	
Zeit	Titriert ccm Natronlauge	Zeit	Titriert ccm Natronlauge
sofort	0.6	sofort	0.5
nach 24 Stdn.	2.0	nach 24 Stdn.	1.9
» 48 »	1.6	» 48 »	1.6
» 72 »	1.0	» 72 »	1.4

Durch Neutralisiren vorhandener minimaler Aciditäten wurde keine Vermehrung der freien Säure erzielt.

Wir fassen also unsere Beobachtungen dahin zusammen, dass bei Abrin im Gegensatze zum Ricin in neutraler Lösung eine vermehrte Spaltung eintritt, dass aber bei Anwendung von Emulsin oder eines Glucosids eine Spaltung von Fetten und Oelen ausbleibt. Unsere weiteren Versuche werden sich nach der Richtung hin erstrecken, ob nicht speciell das Emulsin in Verbindung mit dem Amygdalin (also durch Zusatz von bitteren Mandeln zum Ricinusöl) im Ricinusöl eine Acidität verursacht, und ob nicht überhaupt in allen den Fällen, wo das Wasser allein die Rolle eines Fermentes spielt, eine fermentative Spaltung erzeugt wird.

Chemisches Laboratorium von Dr. Braun und Krühn, Berlin C. 2.