

vom Schwefel abfiltrirte Lösung zersetzte Hydroperoxyd ziemlich stark. Das active Princip war also durch den Toluolzusatz nicht geschädigt.

Eines der kräftigsten Katalasepräparate, welches wir unter den Händen hatten, war durch Extraction von zerriebenen, frischen Meer-schweinchenlebern mit 40-procentigem Alkohol dargestellt. Es zersetzte 5-procentige Hydroperoxydlösung fast explosionsartig. Aber auch dieses Präparat gab nach längerer Einwirkung auf Schwefel unter Toluolzusatz keine Spur von Schwefelwasserstoff.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass es Katalasepräparate giebt, welche frei von reducirenden Enzymen sind. Die Katalase ist daher mit der Reductase nicht identisch.

Genf. Pflanzenchemisches Laboratorium des Botanischen Instituts.

#### 314. Fr. Plzák: Ueber Cyclamin.

[Aus dem chem. Institute der k. k. böhm. Universität in Prag.]

(Eingeg. am 16. Mai 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Cyclamin, das Glykosid der Cyclamenknollen, wurde schon vor längerer Zeit von de Luca<sup>1)</sup>, Saladin<sup>2)</sup>, Klinger, Buchner und Herberger<sup>3)</sup>, Martius<sup>4)</sup>, Mutschler<sup>5)</sup> und in der letzten Zeit von B. Raýman<sup>6)</sup> studirt. Weil aber dessen chemischer Charakter nur theilweise aufgeklärt wurde, habe ich es einem gründlichen Studium unterworfen. Das dazu nothwendige Material wurde mir durch die besondere Gefälligkeit des Hrn. Prof. Dr. B. Raýman zur Verfügung gestellt.

Behufs Isolirung des Cyclamins nach der Martius'schen Vorschrift wurden die bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Knollen mit 70-proc. Alkohol extrahirt und der alkoholische Extract im Vacuum zur Syrupdicke abgedampft; durch Lösung desselben in absolutem Alkohol wurde das noch nicht näher untersuchte Polysaccharid Cyclamosin (auch Cyclamose genannt) abgeschieden. Nach abermaligem Eindampfen der filtrirten, alkoholischen Lösung blieb eine dicke Masse zurück, aus welcher sich nach einigen Tagen Cyclamin grösstentheils körnig ausschied. Hierauf wurde es abgepresst und durch Auflösen in heissem Alkohol gereinigt; es löst sich in heissem

<sup>1)</sup> Compt. rend. 44, 723.

<sup>2)</sup> Journal de chimie médicale 6, 417.

<sup>3)</sup> Repert. f. Pharm. 37, 36.

<sup>4)</sup> Neues Repert. f. Pharm. 8, 388.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 185, 214.

<sup>6)</sup> Bulletin international de l'Académie des Sciences de Bohême 1896; Chem. Centralblatt 1897, I, 230.

Aethylalkohol recht gut, weniger in kaltem; besonders schön scheidet es sich aus nicht zu starkem Alkohol (von etwa 90 pCt.) aus; man kann es durch mehrmaliges Auflösen ganz von den letzten Spuren von Cyclamosin, welche hartnäckig an ihm haften, befreien.

Reines Cyclamin, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, welches sich im Wasser langsam, aber reichlich löst; auch in Aethylalkohol ist es löslich, unlöslich aber in Aether. Im Capillarrohre erhitzt, fängt es bei  $225^{\circ}$  zu schmelzen an; die Fehling'sche Lösung reducirt es nicht; die Polarisationsebene dreht es nach links, und zwar beträgt seine spezifische Rotation in 2-proc. Lösung:  $[\alpha]_D^{20} = -36.3^{\circ}$ .

Den Elementaranalysen entspricht die Zusammensetzung  $C_{25}H_{42}O_{12}$ .

$C_{25}H_{42}O_{12}$ . Ber. C 56.13, H 7.94.

Gef. im Mittel » 56.16, » 7.81.

Seine wässrige Lösung, längere Zeit zum Sieden erhitzt, fängt sich zu trüben an, wobei sich das Cyclamin theilweise zersetzt. Glatter geht die Hydrolyse durch verdünnte Mineralsäuren, hauptsächlich durch Schwefel- und Salz-Säure; es scheidet sich dabei ein flockiger Niederschlag, das sogenannte Cyclamiretin, aus. Die abfiltrirte, wässrige Lösung reducirt die Fehling'sche Lösung sehr stark und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Mit Salzsäure von 12 pCt. destillirt, spaltet Cyclamin eine beträchtliche Menge Furfurol ab. E. Votoček<sup>1)</sup> hat bereits vor einigen Jahren den Versuch gemacht, das Cyclamin der Destillation mit Salzsäure zu unterwerfen; er fand, dass dabei etwas Furfurol entsteht. Bei meinen Versuchen stellte es sich heraus, dass hierbei 12.2 pCt. Furfurol entstehen, was auf das Vorhandensein einer Pentose unter den Spaltungsproducten des Cyclamins schliessen lässt; darnach dürfte das Cyclamin etwa 25 pCt. einer Pentose enthalten. Furfurol wurde qualitativ durch die Reaction mit Xylidin- und Anilin-Acetat nachgewiesen und dann quantitativ als Furfurolpbloroglucid, welches im Wasserstoffstrome getrocknet wurde, bestimmt; auch durch die Elementaranalyse wurde der Identitätsnachweis des Letzteren durchgeführt.

0.9989 g Cyclamin, mit Salzsäure destillirt, ergaben 0.1217 g Furfurol, was 0.2434 g einer Pentose entspricht; es enthält also Cyclamin 24.38 pCt. einer Pentose. (Wenn  $C_{25}H_{42}O_{12}$  ein Molekül einer Pentose abspaltet, so bezieht sich ihre Menge auf 28.1 pCt.)

Die Möglichkeit, dass Furfurol dabei aus beigemischten Pentosanen herrühren könnte, ist ausgeschlossen; denn auch solches Cyclamin, welches durch mehrmaliges Auflösen in 96-proc. Alkohol gereinigt wurde, gab die früher erwähnte Menge Furfurol.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. königl. böhm. Ges. d. Wissensch. 1898, VIII.

Mit Phloroglucin und Salzsäure erwärmt, zeigt das Cyclamin die bekannte rothe Färbung. Mit Resorcin und Salzsäure erwärmt, färbt sich dagegen seine Lösung nicht; es ist also ausgeschlossen, dass sich z. B. Fructose unter seinen Spaltungsproducten befindet; neben der Pentose ist aber unter den Spaltungsproducten des Cyclamins noch ein gährungsfähiger Zucker vorhanden. B. Raýman hat bereits in seiner Arbeit (l. c.) auf das Vorhandensein der Glucose unter den Spaltungsproducten des Cyclamins hingewiesen.

Neben den Zuckerarten bleibt noch als drittes Spaltungsproduct das wasserunlösliche Cyclamiretin, welches sich bei der Hydrolyse des Cylamins in weissen Flocken abscheidet.

Um die Spaltungsproducte des Cyclamins näher kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge desselben durch zweistündiges Erhitzen mit 10-proc. Schwefelsäure im Wasserbade hydrolysiert, die Schwefelsäure aus dem Filtrate durch Baryumcarbonat beseitigt und die Zuckerpflösung zur Syrupdicke im Vacuum abgedampft. Vorerst war ich bemüht, den Nachweis der Glucose durchzuführen; zu diesem Zwecke wurde ein Theil des Zuckersyrups mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung im Wasserbade eine Stunde erwärmt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Phenyllosazon aus Aethylalkohol umkrystallisirt; es schmolz bei 206° und drehte, in Eisessig gelöst, die Polarisationssebene nach links; nach der Baumann'schen Vorschrift wurde die Tetrabenzoylglucose erhalten, welche bei 61° schmolz. Das Diphenylhydrazon, nach Stahel bereitet, schmolz bei 157°, bei welcher Temperatur auch der Schmelzpunkt des aus reiner Glucose bereiteten Diphenylhydrazons lag. Durch Oxydation des Zuckersyrups mit Salpetersäure entstand die Zuckersäure, welche durch ihr Silbersalz identificirt wurde. Diese Thatsachen zeigen also, dass das eine von den Spaltungsproducten des Cyclamins *d*-Glucose ist.

Gemeinschaftlich mit dem Hrn. B. Hušek habe ich es versucht, das zweite Spaltungsproduct des Cylamins, die Pentose, zu isoliren, um sie einem näheren Studium zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke wurde der durch Hydrolyse des Cyclamins erhaltene Zuckersyrup in Alkohol gelöst und mit Benzylphenylhydrazin kurze Zeit am Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten schied sich eine beträchtliche Menge eines Hydrazons aus, welches, einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, eine weisse, krystallinische Masse darstellte, die bei 170° schmolz und die Polarisationssebene (in Eisessig gelöst) nach links drehte. Es schien demnach, dass es sich hier um Arabinose-Benzylphenylhydrazon handelt. Um festzustellen, dass wirklich das Benzylphenylhydrazon einer Pentose vorliegt, wurde 0.1 g desselben mit 12-proc. Salzsäure nach Tollens destillirt, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und davon wieder etwa 22 cem abdestillirt. Im Destillate verursachte Phloroglucin

die charakteristische, dunkelgrüne Fällung von Furfurolphloroglucid. Die Pentose wurde sodann aus der ganzen erhaltenen Menge des Benzylphenylhydrazons durch Erhitzen mit Benzaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung abgespalten. Es resultirte dabei ein Zuckersyrup, welcher nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Zucker in ganz reinem Zustande erhalten und zeigte alle charakteristischen Reactionen der Pentosen. Im Vacuum getrocknet, schmolz derselbe bei  $154^{\circ}$ ; seine wässrige Lösung drehte die Polarisationssebene nach rechts, und zwar wurde in 2-proc. Lösung

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 96.15^{\circ}$$

gefunden; die frisch bereitete wässrige Lösung zeigte eine starke Multirotation. Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entstand ein Osazon, welches, aus Wasser umkrystallisirt, bei  $159-160^{\circ}$  schmolz. Mit *p*-Bromphenylhydrazin entstand ein Hydrazon, welches bei  $165^{\circ}$  schmolz. Alle diese Resultate weisen auf das Vorhandensein von *l*-Arabinose unter den Spaltungsproducten des Cyclamins hin. Das zum Isoliren dieser Pentose in Arbeit genommene Cyclamin war aber nicht ganz rein, weil es sehr schwierig und mit grossem Verlust verbunden ist, dieses Glykosid in ganz reinem Zustande zu erhalten. Es wurde daher dieser Versuch mit einigen Grammen ganz reinen Cyclamins, welches durch vielfaches Lösen in heissem, 90-procentigem Alkohol von fremden Stoffen befreit wurde, wiederholt. Das von diesem abgespaltene Zuckergemisch wurde direct auf Arabinose durch *p*-Bromphenylhydrazin geprüft, dabei aber kein wasserunlösliches Hydrazon erhalten. Es scheint also Arabinose nicht zum Molekül des Cyclamins zu gehören. Vielmehr muss angenommen werden, dass die Erstere beim früheren Versuche aus einem Pentosan, welches am Cylamin hartnäckig haftet, entstanden ist. Nachdem die in diesem Zuckergemische vorhandene Glucose vergohren war, blieb nach dem Einengen eine syrupartige Masse zurück, welche auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Es wurde also ein Theil dieses Zuckersyrups in Wasser gelöst, in einem Theile der Lösung die Pentose durch Destillation mit Salzsäure, im zweiten durch Reduction der Fehling'schen Lösung bestimmt. Gleichzeitig wurde auch die Rotation dieser Lösung festgestellt; daraus ergab sich, dass der Pentose eine Rotation  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = + 48.78^{\circ}$  zukommt. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein Osazon, welches bei  $151^{\circ}$  schmilzt: irgend ein Hydrazon dieser Pentose, welche ich nach B. Rayman (l. c.) Cyclose nenne, zu erhalten, ist mir noch nicht gelungen.

Cyclamiretin, das dritte Spaltungsproduct des Cyclamins, scheint seiner Zusammensetzung nach mit dem Rochleder'schen<sup>1)</sup> Sapogenin identisch zu sein. Es stellt eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Aethylalkohol und Aether leicht lösliche Substanz dar, welche bei 215<sup>o</sup> zu schmelzen anfängt und deren Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> ist.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.60, H 9.99.  
Gef. » 75.47, » 9.86.

Um die Menge einzelner Spaltungsproducte zu ermitteln, wurde eine abgewogene Menge von Cyclamin mit 10-proc. Schwefelsäure in einer Druckflasche im Wasserbade durch 3 Stunden erhitzt. Das ausgeschiedene Cyclamiretin wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen; seine Menge betrug 42.2 pCt. des in Arbeit genommenen Cyclamins. Die Pentose wurde in einem Theile des Filtrats durch Destillation mit Salzsäure bestimmt und ihre Menge gleich 24.2 pCt. des ursprünglichen Materials gefunden; in einem zweiten Theile des Filtrates wurden durch Gährung 32 pCt. Glucose nachgewiesen. Man kann also nach diesen Thatsachen schliessen, dass die Hydrolyse des Cyclamins nach der Gleichung



vor sich geht. Die Rotation der bei der vollkommenen Hydrolyse des Cyclamins erhaltenen Zuckerlösung entspricht ziemlich der oben angeführten Gleichung, wenn man annimmt, dass der abgespaltenen Pentose die erwähnte Rotation zukommt.

Die nähere Erforschung dieser Pentose und des Cyclamiretins behalte ich mir vor. Gleichzeitig bin ich auch mit dem Studium des Glykosides der Primulawurzel, das mit Cyclamin identisch sein soll, und der verschiedenen Saponine, welche bei der Destillation mit Salzsäure sehr grosse Mengen Furfurol ergeben, beschäftigt.

### 315. Julius Schmidt: Zur Formel des Trimethyläthylen-Nitrosits, -Nitrosats und -Nitrosochlorids<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Es erscheint mir aus mancherlei Gründen müssig, auf die polemischen Ausführungen von Hrn. A. Hantzsch (diese Berichte 35, 4120 [1902]) über den im Titel enthaltenen Gegenstand näher einzugehen. Vielmehr beschränke ich mich darauf, im Nachfolgenden die Resultate mitzuthemen, welche die weitere experimentelle Verfolgung dieses Gegenstandes ergeben hat.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 185, 221.

<sup>2)</sup> Man vergleiche J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323, 2336, 3721, 3727, 3737 [1902]. A. Hantzsch, ebenda 2978, 4120.