

338. Karl Braun und Emil C. Behrendt: Beitrag zur fermentativen Spaltung der Fette, Oele und Ester.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Juni 1903.)

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen haben wir uns vor allem damit beschäftigt, die Spaltungskraft des Abrins mit der des Ricins zu vergleichen. Wir liessen zuerst Abrin in Form der zerstoßenen Samen von *Abrus precatorius* und auch fein zermahlene Ricinussamen auf Lanolin, Carnauba-Wachs sowie auf eine Anzahl niederer Ester rein organischer Natur einwirken¹⁾. Dabei hat sich dann ergeben, dass die Spaltungskraft des Abrins in der Mehrzahl der Fälle bedeutend stärker ist als die des Ricins.

Die nachstehenden Tabellen veranschaulichen dies.

I. Versuchsreihe.

Angewendet 10 g Lanolin²⁾, 25 ccm Wasser, 2.5 g fein verriebenen Ricinusölsamen. Die Controlltitration wurde mit 10 g Lanolin und 25 ccm destillirten Wassers ausgeführt.

Zeit des Stehens bei 40°	Gesamtzeit des Stehens	Acidität ³⁾	Controlltitration	Differenz
sofort	sofort	0.4 ccm	0.1 ccm	0.3
9 ^h	24 ^h	2.6 »	0.1 »	2.5
18 ^h	44 ^h	3.6 »	0.15 »	3.45
28 ^h	72 ^h	3.7 »	0.15 »	3.55
37 ^h	96 ^h	3.8 »	0.15 »	3.65

¹⁾ Zu unseren sämtlichen Untersuchungen liessen wir zumeist 2.5 g der Samen auf die betreffenden Oele, Fette und Ester einwirken, und bemerken dabei, dass dasselbe Verhältniss auch bei unserer vorigen Arbeit über denselben Gegenstand (vergl. diese Berichte 36, 1142 [1903]) stets innegehalten wurde

²⁾ Das angewendete Lanolin war das »Neutrale Wollfett B« der Wollwäscherei und Kämmerei von Döhren bei Hannover. Durch Trocknen von 1 g des Präparates bei 110° bis zur Gewichtskonstanz (vergl. H. Bornträger, Zeitschr. für analyt. Chem. 39, 605 [1900]) ergab sich, dass 4.5 pCt. Wasser vorhanden waren. Die constante Temperatur von 40° wurde im Wassertrockenschranke erzeugt, die Titration selbst fand auf dem Wasserbade statt.

³⁾ Titirt wurde mit einer $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Ueber die Zuverlässigkeit dieses Indicators bei in der Wärme vorgenommenen Titrationen liegen mancherlei Bedenken vor. (Vergl. den Bericht der Indicatoren-Commission des IV. internationalen Congresses für angewandte Chemie.) Indessen haben mehrere Paralleltitrationen stets übereinstimmende Resultate ergaben, während Methylorange, Lakmus und Cochenille sich hier als unbrauchbar erwiesen.

IIa. Versuchsreihe.

Angewendet 10 g Lanolin, 2.5 g *Abrus precatorius*, 25 ccm destillirtes Wasser. Die Controlltitration erfolgte wie in der Versuchsreihe I

Zeit des Stehens bei 40°	Gesamtzeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	sofort	0.4 ccm	0.1 ccm	0.3
9 ^h	24 ^h	4.6 »	0.1 »	4.5
18 ^h	48 ^h	6.5 »	0.15 »	6.45
27 ^h	72 ^h	8.5 »	0.15 »	8.45
32 ^h	96 ^h	11.5 »	0.15 »	11.45

IIa. Versuchsreihe.

Angewendet 10 g Lanolin, 2.5 g *Abrus precatorius*, 25 ccm destillirtes Wasser. Die vorhandene Acidität wird jedesmal genau neutralisirt.

Zeit des Stehens bei 40°	Gesamtzeit des Stehens	Gesamtzeit des Stehens nach der Neutralisation	Acidität
18 ^h	48 ^h	24 ^h	1.5 ccm
27 ^h	72 ^h	48 ^h	3.2 »
36 ^h	96 ^h	24 ^h	3.4 »
45 ^h	120 ^h	24 ^h	3.9 »

Unsere Versuche mit Carnauba-Wachs¹⁾ konnten wir nicht ganz einwandfrei ausführen, da uns stets nur ein Product zur Verfügung stand, welches bereits stark zersetzt war und in Folge dessen schon an und für sich eine grosse Acidität aufwies. Jedenfalls aber ergaben auch hier die Versuche, dass Abrin bedeutend stärker spaltet als Ricin.

III. Versuchsreihe.

a) Angewendet 10 g Carnauba-Wachs, 2.5 g *Abrus precatorius*, 25 ccm destillirtes Wasser.

b) Angewendet 10 g Carnauba-Wachs, 2.5 g Samen Ricini, 25 ccm destillirtes Wasser.

Zeit des Stehens bei 80°	Gesamtzeit des Stehens	Aciditätszunahme bei Gegenwart von Abrin	Aciditätszunahme bei Gegenwart von Ricin
sofort	sofort	0.1 ccm	0.1 ccm
9 ^h	24 ^h	2.2 »	0.4 »
18 ^h	48 ^h	2.9 »	2.0 »
27 ^h	72 ^h	3.6 »	2.2 »

Aus diesen Tabellen ersehen wir also, dass die freie Acidität der Entstehung neuer Säuremengen förderlich ist. Wenn diese Beobachtung auch scheinbar zu unseren früheren Angaben²⁾ in Widerspruch

¹⁾ Die Einwirkung des Abrins und Ricins auf Carnauba-Wachs wurde bei constanter Temperatur von 80°, sonst aber in analoger Weise wie bei dem Lanolin vorgenommen. Die Wasserbestimmung ergab einen Wassergehalt von 0.1 pCt.

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 1142 [1903].

steht, die wir gelegentlich der Einwirkung des Abrins auf Ricinusöl machten, so mag doch darauf hingewiesen sein, dass auch hier bei der Einwirkung des Abrins auf Lanolin nach der Neutralisation der vorhandenen Acidität eine nicht unerhebliche Menge freier Säure entsteht. Indessen scheint der, die Säurebildung fördernde Einfluss der Natronlauge auf das Abrin bei Gegenwart von Lanolin durchaus nicht so stark zu sein, wie bei Gegenwart von Ricinusöl. Ricin aber wird durch Natronlauge sehr intensiv in der Entfaltung seiner fettspaltenden Wirkung gehindert, denn hier fanden wir, nach der Neutralisation vorhandener Aciditäten, keine Neubildung irgend welcher Säuremengen. Die aus diesen Tabellen ebenfalls hervorgehende Thatsache, dass mässige Wärme der fermentativen Spaltung nur förderlich ist, können wir durch eine Versuchsreihe bestätigen, die wir durch Einwirkung von Abrin auf Ricinusöl bei constanter Temperatur von 30° machten.

IV. Versuchsreihe.

Angewendet 10 ccm Ricinusöl, 2.5 g *Abrus precatorius*, 25 ccm Wasser. Die Controlltitrationen wurden mit denselben Gemischen bei 15° durchgeführt.

Zeit des Stehens bei 30°	Gesamtzeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Aciditätszunahme
sofort	sofort	0.2	0.2	0.0
9 ^h	24 ^h	5.1	3.1	2.0
18 ^h	48 ^h	6.2	3.5	2.7
27 ^h	72 ^h	6.3	3.6	2.7
36 ^h	96 ^h	6.3	3.5	2.8

Wir bemerken hierzu, dass die aus der Tabelle ersichtliche Beobachtung, dass bei Einwirkung von Abrin auf Ricinusöl die Säure der Bildung neuer Aciditäten hinderlich ist, sich vollkommen mit unseren früheren, dahin gehenden Beobachtungen deckt.

Auch einfache Ester, sowie Gemische solcher haben wir gespalten, sowohl aus der aliphatischen, wie aus der aromatischen Reihe¹⁾. Die Spaltungen verliefen in gleicher Weise wie bei der Einwirkung der Fermente auf höhere Ester, nur bei dem Benzoëssäureäthylester war eine wesentlich geringere Spaltung durch Abrin zu beobachten. Die Thatsache, dass Ester der aliphatischen Reihe durch

¹⁾ Die Titration, sowie die Zersetzung der Ester fand in verschlossenen, weithalsigen Glasflaschen statt, deren Stöpsel zugesiegelt waren. Wegen der mehr oder minder grossen Flüchtigkeit der Ester hielten wir diese Art der Aufbewahrung der Gemische für unerlässlich. Als Indicator diente uns festes Phenolphthaleïn, da wir Alkohol oder Wasser den Estern nicht zusetzen wollten, zumal die in den Versuchsreihen VII und IX angegebenen Ester bereits in alkoholischer Lösung vorhanden waren.

Abrin stärker gespalten werden, als Ester der aromatischen Reihe, ganz allgemein zu begründen, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

V. Versuchsreihe.

a) 2.5 g Ricinusölsamen, 15 ccm Essigsäureäthylester, Sdp. 75°, Temperatur 14°. Die Controlltitration wurde an 15 ccm $\text{CH}_3\text{.COOC}_2\text{H}_5$ ausgeführt.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	6.4 ccm	6.4 ccm	0.0
24 ^h	8.7 »	6.4 »	2.3
48 ^h	10.7 »	6.4 »	4.3

b) 2.5 g Abrus precatorius, 15 ccm essigsäures Aethyl, Temperatur 14°.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	6.4 ccm	6.4 ccm	0.0
24 ^h	7.8 »	6.4 »	1.4
48 ^h	10.0 »	6.4 »	3.6

VI. Versuchsreihe.

a) 2.5 g Ricinusölsamen, 10 ccm Benzoësäureäthylester. Sdp. 213°, Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 10 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COOC}_2\text{H}_5$ vorgenommen.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.2 ccm	0.2 ccm	0.0
24 ^h	2.3 »	0.2 »	2.1
48 ^h	2.4 »	0.2 »	2.2

b) 2.5 g Abrus precatorius, 10 ccm Benzoësäureäthylester. Temperatur 15°.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.2 ccm	0.2 ccm	0.0
24 ^h	0.3 »	0.2 »	0.1
48 ^h	0.4 »	0.2 »	0.2

VII. Versuchsreihe.

a) 2.5 g Abrus precatorius, 10 ccm Buttersäureäthylester. Sdp. 120°¹⁾, Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 10 ccm $\text{C}_3\text{H}_7\text{.COOC}_2\text{H}_5$ vorgenommen.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.2 ccm	0.2 ccm	0.0
24 ^h	2.0 »	0.2 »	1.8
48 ^h	2.4 »	0.2 »	2.2

β) 2.5 g Abrus precatorius, 10 ccm Essigsäureamylester. Sdp. 148°²⁾, Temperatur 16°. Die Controlltitration wurde mit 10 ccm $\text{CH}_3\text{.COOC}_5\text{H}_{11}$ ausgeführt.

Zeit des Stehens.	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	4.8 ccm	4.8 ccm	0.0
24 ^h	6.5 »	4.8 »	1.7
48 ^h	6.9 »	4.8 »	2.1

1) Ananas-Fruchtäther.

2) Birnenäther.

VIII. Versuchsreihe.

2.5 g Samen Ricini, 10 ccm Acetessigester. Sdp. 181°, Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 10 ccm $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ ausgeführt.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	40 ccm	39.8 ccm	0.2
24 ^h	42.0 »	39.8 »	2.2
48 ^h	43.5 »	39.8 »	3.7

IX. Versuchsreihe.

a) 2.5 g Ricinusölsamen, 20 ccm Himbeeräther¹⁾. Temperatur 15°. Die Controlltitrationen wurden mit 20 ccm Himbeeräther ausgeführt.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	28.6 ccm	28.6 ccm	0.0
24 ^h	29.2 »	28.6 »	0.6
48 ^h	30.4 »	28.6 »	1.8

b) 2.5 g Abrus precatorius, 20 ccm Himbeeräther. Temperatur 14°.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	28.6 ccm	28.6 ccm	0.0
24 ^h	31.9 »	28.6 »	3.3
48 ^h	33.2 »	28.6 »	4.6

Da wir diese Versuche meistens in zerstreutem Tageslicht vornahmen, so haben wir nochmals festgestellt, ob im Dunkeln eine schnellere oder auch einschneidendere Spaltungsreaction von statten geht. Dabei haben wir gefunden, dass das Licht eine wesentliche Rolle bei der Spaltung von Fermenten auf Fette nicht spielt. Nachfolgende Zahlen erläutern dies:

X. Versuchsreihe.

a) 2.5 g Abrus precatorius, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser im Dunkeln bei 15°. Die Controlltitrationen wurden mit denselben Mengen bei Tageslicht vorgenommen.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.2 ccm	0.2 ccm	0.0
24 ^h	3.0 »	2.9 »	0.1
48 ^h	3.0 »	3.0 »	0.0
72 ^h	2.8 »	3.0 »	0.2

b) 2.5 g Abrus precatorius, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser im Dunkeln bei 15°. Die Controlltitrationen wurden wie im Versuch Xa vorgenommen. In beiden Fällen wurde die vorhandene Acidität sofort neutralisirt.

¹⁾ Als »Himbeeräther« bezeichnet man eine alkoholische Lösung von Aethylestern der Essigsäure, Ameisensäure, Buttersäure, Oenanthylsäure, Sebacylsäure, Benzoësäure, sowie von Amylestern der Essigsäure und Buttersäure.

Zeit des Stehens	Zeit des Stehens mit Natronlauge	Acidität	Controlltitration	Differenz
48h	24h	3.0 ccm	3.0 ccm	0.0
72h	24h	3.6 »	3.5 »	0.1
72h	48h	3.8 »	3.8 »	0.0
96h	72h	3.9 »	3.9 »	0.0

Diese Resultate decken sich übrigens auch mit den Beobachtungen von Pastrovich und Ulzer, die gelegentlich der Untersuchung über den Einfluss der Gegenwart verschiedener Eiweisskörper auf Fette¹⁾ feststellten, dass Dunkelheit oder Belichtung keinen wesentlichen Unterschied zu verursachen im Stande sind.

Wir schalten hier noch einige Versuche ein, welche wir angestellt haben, um den Einfluss der Schwer- bzw. Leicht-Metalle sowie des Alkohols während der fermentativen Spaltung zu beobachten²⁾. Wir fanden dabei, dass geringe Quantitäten von Quecksilber-, Kupfer- und Eisen-Salzen der fermentativen Spaltung hindernd entgegenwirken, ebenso Alkohol und ganz allgemein alkoholhaltige Lösungen³⁾. Magnesiumsalze dagegen, Alkalisalze sowie Wolframverbindungen übten keinen Einfluss auf die fermentative Spaltung aus.

XI. Versuchsreihe.

a) 2.5 g *Abrus precatorius*, 25 ccm Wasser, 15 ccm Ricinusöl. Temperatur 15°.

Zugesetzt	Zeit	Acidität	Aciditätszunahme	Farbe der Lösung
HgCl_2 , 0.1 g	sofort	15.0 ccm	—	orangeroth
	24h	15.5 »	0.5	
	48h	15.6 »	0.6	
$\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.1 g . .	sofort	7.0 »	—	violet
	24h	7.5 »	0.5	
	48h	7.6 »	0.6	
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 0.1 g . .	sofort	7.6 »	—	hellgrün
	24h	8.0 »	0.4	
	48h	8.3 »	0.7	
Alkohol, absolut, 10 ccm . .	sofort	0.2 »	—	farblos
	24h	1.8 »	1.6	
	48h	1.8 »	1.6	
Bittermandelölwasser, 10 ccm	sofort	3.0 »	—	hellgelb
	24h	3.1 »	0.1	
	48h	3.1 »	0.1	
Kein Zusatz	sofort	0.2 »	—	farblos
	24h	3.1 »	2.9	
	48h	3.7 »	3.5	

¹⁾ Diese Berichte 36, 209 [1903].

²⁾ Vergl. hierzu auch Arthus und Huber, Arch. d. Physiol. 4, 651 [1892]. Kübel, Pflüger's Arch. 76, 276 [1898]. Pavy, Journ. of physiol. 22, 391 [1898]. Tappeiner, Arch. für exp. Path. 27, 108 [1890].

³⁾ Das als Beispiel einer alkoholhaltigen Lösung zugesetzte Bittermandelölwasser war das officinelle Aqua amygdalarum amararum (Pharm. Germ. ed. IV, p. 43).

b) 2.5 g *Abrus precatorius*, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°.

Zugesetzt	Zeit	Acidität	Aciditäts- zunahme	Farbe der Lösung
KJ, 0.1 g	sofort	0.2 ccm	—	farblos
	24 ^h	2.8 »	2.6	
	48 ^h	3.3 »	3.1	
MgSO ₄ + 7 H ₂ O, 0.1 g . . .	sofort	0.9 »	—	farblos
	24 ^h	4.1 »	3.2	
	48 ^h	4.5 »	3.6	
Na ₂ WO ₄ + 2 H ₂ O, 0.1 g . . .	sofort	0.2 »	—	hellgrün
	24 ^h	2.5 »	2.3	
	48 ^h	2.7 »	2.5	
Na ₂ WO ₄ + 2 H ₂ O, 0.5 g . . .	sofort	0.3 »	—	dunkelgrün
	24 ^h	2.5 »	2.2	
	48 ^h	2.8 »	2.5	

Diese Versuche haben wir vorläufig abgeschlossen mit der Einwirkung eines Gemisches von gleichen Theilen Abrin und Ricin auf Ricinusöl. Wir machten dabei die interessante Beobachtung, dass die freie Säure hindernd wirkt und eventuelle kleine Aciditätsmengen, die nach der Neutralisation mit Natronlauge auftreten, bald verschwinden.

XII. Versuchsreihe.

a) 1.25 g *Abrus precatorius*, 1.25 g Samen Ricini und 25 ccm Wasser mit 15 ccm Ricinusöl bei 15° verrieben.

Zeit des Stehens	Acidität
sofort	0.4 ccm
24 ^h	2.5 »
48 ^h	2.1 »
72 ^h	1.8 »
96 ^h	1.5 »

b) 1.25 g *Abrus precatorius*, 1.25 g Samen Ricini, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die vorhandene Acidität wurde in bestimmten Zeitabschnitten mit Natronlauge neutralisirt.

Zeit des Stehens	Zeit des Stehens mit Natroulauge	Acidität
24 ^h	24 ^h	2.1 ccm
48 ^h	24 ^h	1.9 »
72 ^h	24 ^h	1.6 »
96 ^h	24 ^h	1.4 »
48 ^h	48 ^h	1.2 »
72 ^h	48 ^h	1.2 »
96 ^h	48 ^h	1.2 »
72 ^h	72 ^h	0.9 »
96 ^h	72 ^h	0.9 »
96 ^h	96 ^h	0.8 »

Bereits in unserer vorigen Arbeit hatten wir gezeigt, dass süsse Mandeln, bzw. Emulsin, nur in ganz geringem Maasse spalten. Auch Sigmund¹⁾ erwähnt bereits eine Spaltung der Fette durch süsse Mandeln, Oppenheimer²⁾ hält diese Versuche für nicht ganz einwandfrei und zwar aus dem Grunde, weil Sigmund kein reines Emulsin zur Spaltung verwendet haben sollte. Aus diesem Grunde haben wir unsere Versuche mit reinem Emulsin wiederholt und erhielten auch hier eine ganz geringe Spaltung. Desgleichen konnten wir wiederum wahrnehmen, dass die freie Säure der Einwirkung des Emulsins kaum förderlich ist³⁾.

XIII. Versuchsreihe.

a) 0.25 g Emulsin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 0.25 g Emulsin und 25 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.1 ccm	0.1 ccm	0.0
24 ^h	0.5 »	0.2 »	0.3
48 ^h	0.8 »	0.2 »	0.6
72 ^h	0.8 »	0.2 »	0.6
96 ^h	0.85 »	0.2 »	0.65

b) 0.25 g Emulsin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die vorhandene Acidität wurde neutralisirt.

Zeit	Zeit des Stehens mit Natronlauge	Acidität
24 ^h	24 ^h	0.4 ccm
48 ^h	24 ^h	0.3 »
72 ^h	24 ^h	0.3 »
48 ^h	48 ^h	0.2 »
72 ^h	48 ^h	0.2 »
72 ^h	72 ^h	0.2 »

c) 1 g Emulsin, 25 ccm Wasser, 15 ccm Ricinusöl. Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 1 g Emulsin und 25 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	2.5 ccm	2.4 ccm	0.1
24 ^h	2.9 »	2.6 »	0.3
48 ^h	3.2 »	2.6 »	0.6

Bei der Einwirkung von bitteren Mandeln auf Ricinusöl war eine noch geringere Acidität als beim Emulsin nachweisbar, woraus wohl hervorgehen dürfte, dass die bereits an und für sich geringe

¹⁾ Sigmund, Monatshefte für Chemie 1892, 596.

²⁾ Carl Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen. Leipzig 1900.

³⁾ Vergl. hierzu auch M. Slimmer: »Ueber die Wirkung von Emulsin auf Säuren und Salze.« Diese Berichte 35, 4160 [1902].

Spaltungskraft des Emulsins lediglich zur Zersetzung des Amygdalins benutzt wird. Auch Amygdalin allein haben wir auf Ricinusöl einwirken lassen, ebenso ein Gemisch gleicher Theile reinen Amygdalins und Emulsins, ohne irgendwelche fermentative Spaltung feststellen zu können. Ob hier die Wirkung des Fermentes sich ganz allgemein zuerst auf das Glucosid erstreckt, und ob in den Fällen, wo Fermente in Gegenwart von Glucosiden auf Fette einwirken, die Glucoside sich der fettspaltenden Fermentwirkung hinderlich entgegenstellen, wollen wir an dieser Stelle noch nicht als feststehend ansehen. Jedenfalls aber haben wir auch bei der Einwirkung von schwarzem Senfsamen (*Sinapis nigra*) und Goldlack (*Cheirantus Cheiri*) auf Ricinusöl die Beobachtung gemacht, dass das Myrosin in Verbindung mit dem myronsauren Kalium nicht fettspaltend wirkt, dass aber das Myrosin allein eine ziemlich energische, fettspaltende Wirkung entfaltet.

Diese Thatsachen ergeben sich aus folgenden Versuchsreihen:

XIV. Versuchsreihe.

a) Angewendet 2.5 g fein verriebene bittere Mandeln, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitrationen wurden mit 2.5 g bitteren Mandeln und 25 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	1.1 ccm	0.5 ccm	0.6
24 ^h	1.5 »	1.0 »	0.5
48 ^h	1.5 »	1.0 »	0.5
72 ^h	1.2 »	1.0 »	0.2
96 ^h	1.0 »	1.0 »	0.0

b) Angewendet 2.5 g bittere Mandeln, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die vorhandene Acidität wurde mit Natronlauge neutralisirt.

Zeit	Zeit des Stehens mit Natronlauge	Acidität
24 ^h	24 ^h	0.9 ccm
48 ^h	24 ^h	0.9 »
48 ^h	48 ^h	0.5 »
72 ^h	48 ^h	0.3 »
72 ^h	72 ^h	0.1 »

XV. Versuchsreihe.

a) Angewendet 0.25 g Amygdalin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°.

Zeit	Acidität
sofort	0.1 ccm
24 ^h	0.1 »
48 ^h	0.1 » u. s. f.

b) Angewendet 0.25 g Amygdalin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die vorhandene Acidität wurde mit Natronlauge neutralisirt.

Zeit	Zeit des Stehens mit Natronlauge	Acidität
24 ^h	24 ^h	0.1 ccm
48 ^h	48 ^h	0.1 »
72 ^h	72 ^h	0.1 » u. s. f.

c) Angewendet 1 g Amygdalin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°.

Zeit	Acidität
sofort	0.1 ccm
24 ^h	0.1 »
48 ^h	0.1 »

XVI. Versuchsreihe.

Angewendet 1 g Amygdalin, 1 g Emulsin, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitrationen wurden mit 1 g Emulsin, 1 g Amygdalin und 25 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit	Acidität	Controlltitrationen	Differenz
sofort	2.6 ccm	2.5 ccm	0.1
24 ^h	2.9 »	2.7 »	0.2
48 ^h	2.9 »	2.7 »	0.2
72 ^h	2.9 »	2.8 »	0.1

XVII. Versuchsreihe.

a) Angewendet 2.5 g Samen Sinapis, 15 ccm Ricinusöl, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitrationen werden mit 2.5 g Samen Sinapis und 25 ccm Wasser vorgenommen.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	7.5 ccm	7.2 ccm	0.3
24 ^h	7.6 »	7.3 »	0.3
48 ^h	7.9 »	7.4 »	0.5
72 ^h	8.2 »	7.4 »	0.8
96 ^h	8.3 »	7.5 »	0.8
120 ^h	8.3 »	7.5 »	0.8

Durch Neutralisation der vorhandenen geringen Aciditäten mit Natronlauge wurde keine neue Säurebildung verursacht.

Die fettspaltende Wirkung des in Cheirantus Cheiri enthaltenen Myrosins steht ihrer Intensität nach etwa in der Mitte zwischen Emulsin und Ricin. Wir benutzten zur Ausführung dieser Versuche getrocknete Stengel und Blüthentheile vom Goldlack, die wir getrennt

theilweise auf Ricinusöl, theilweise auf gemischte Ester¹⁾ einwirken liessen. Die Spaltung, durch das in den Blüten befindliche Myrosin erzeugt, war eine grössere als bei Anwendung der Stengel und Blätter, woraus resultirt, dass der Sitz des Myrosins in Cheirantus Cheiri zur Zeit der Blüthe überwiegend in den Blüten ist. Das geht aus folgender Versuchsreihe hervor.

XVIII. Versuchsreihe.

a) Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 2.5 g getrocknete Cheirantusblüthen, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 2.5 g Cheirantusblüthen und 25 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.4 ccm	0.3 ccm	0.1
24 ^h	2.2 »	0.6 »	1.6
48 ^h	2.5 »	0.9 »	1.6
72 ^h	2.9 »	1.2 »	1.7
96 ^h	3.1 »	1.3 »	1.8

b) Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 2.5 g getrocknete Cheirantusstengel und Blätter, 25 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 2.5 g Cheirantusstengel und Blätter, sowie mit 25 ccm Wasser vorgenommen.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.2 ccm	0.1 ccm	0.1
24 ^h	0.5 »	0.2 »	0.3
48 ^h	1.2 »	0.2 »	1.0
72 ^h	1.5 »	0.2 »	1.3
96 ^h	1.5 »	0.25 »	1.25

Crotonsamens²⁾ scheinen Fette nicht zu spalten. Die hier erhaltenen Zahlen lauten:

¹⁾ Die Spaltung des Himbeeräthers erfolgte in weithalsigen, verschlossenen Glasflaschen. Da die Cheirantusblüthen einen Farbstoff enthalten, der sich durch Säuren roth färbt, so konnte man die Spaltung des Esters bereits qualitativ durch die intensive Rothfärbung wahrnehmen, die nach mehrstündigem Stehen der Lösung eintrat. Allerdings wurden wir dadurch an der Titration der vorhandenen Säuremengen gehindert.

²⁾ Die Angaben über das Crotonin, welches im Crotonsamens enthalten sein soll, sind noch ziemlich ungenau. Elfstrand bezeichnet damit ein Gemisch zweier Eiweisskörper, des Crotonalbumins und des Crotonglobulins, die durch starke toxische Wirkungen ausgezeichnet sein sollen. (Vergl. Schmidt, Pharmaceut. Chemie 2, 679. Braunschweig 1901.) Abweichend davon glaubt Brandes (Rep. Pharm. 18, 474) im Crotonsamens einen basischen Körper, das Crotonin, gefunden zu haben. Mit dem Studium dieses Körpers, sowie der chemischen und physiologischen Eigenschaften desselben haben wir bereits begonnen.

XIX. Versuchsreihe.

Angewendet 15 ccm Ricinusöl, 2.5 g Semen Crotonis, 100 ccm Wasser. Temperatur 15°. Die Controlltitration wurde mit 2.5 g Crotonsamen und 100 ccm Wasser ausgeführt.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz
sofort	0.8 ccm	0.7 ccm	0.1
24 ^h	0.8 »	0.8 »	0.0
48 ^h	1.1 »	0.9 »	0.2
72 ^h	1.2 »	1.1 »	0.1
96 ^h	1.2 »	1.1 »	0.1

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

339. Emil Petersen: Ueber Vanadinocyankallium,
 $K_4VCy_6 \cdot 3H_2O$.

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

Durch Reduction einer essigsauren Lösung von Vanadintrihydroxyd mittels Kaliumamalgam, Vermischen mit einer Lösung von Cyankalium und Fällen mit Weingeist habe ich eine Verbindung der oben angegebenen Zusammensetzung erhalten. Das Salz bildet braungelbe, prismatische, anscheinend tetragonale Krystalle. Es ist sehr leicht oxydirbar; in Wasser löst es sich leicht mit brauner Farbe, in Weingeist ist es nur wenig löslich.

Die Verbindung stellt also ein Analogon zu den bekannten, entsprechend zusammengesetzten Verbindungen von Chrom, Eisen, Mangan und Kobalt dar und ist ein neues Beispiel jener Analogie zwischen Vanadin in den niederen Oxydationsstufen und den genannten Metallen, die für Verbindungen des 3-werthigen Vanadins von mir¹⁾ zuerst aufgefunden und später von Anderen vielfach bestätigt worden ist.

Nähere Beschreibung der Darstellungsweise u. a. wird folgen.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 40, 55, 62 [1889].