

in Lösung geht<sup>1)</sup>. Die Annahme, dass diese geringe Werthigkeit durch eine gleichzeitige rein chemische Auflösung des Magnesiums zu erklären ist, wird durch die auffallende Constanz der Verhältnisse unwahrscheinlich gemacht.

Zudem kann man unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln den sich primär bildenden, dunkel gefärbten Anodenbeschlag halbwegs rein isoliren. Dieser Beschlag, der sich an feuchter Luft leicht oxydirt, entwickelt mit Wasser und Säuren reinen Wasserstoff, enthält kein Silicium und könnte nur ein Gemenge von  $MgO + Mg$  oder ein Suboxyd sein.

Die erstere Annahme, dass es sich um mechanisch abgerissenes Magnesium handelt<sup>2)</sup>, halte ich wegen der oben erwähnten Constanz der scheinbaren Werthigkeit und ferner aus dem Grunde für äusserst unwahrscheinlich, weil unter dem Mikroskop der grauschwarze Anodenbeschlag keine Spur von Inhomogenität erkennen lässt. Das Oxyd, welches dieser scheinbaren Werthigkeit entsprechen würde, hat die Formel  $Mg_3O_5$  (vielleicht auch  $Mg_3O_2$ ), also dieselbe Zusammensetzung wie der Christomanos'sche Beschlag.

Ich halte es nach alledem für nicht unmöglich, dass die Zusammensetzung des Christomanos'schen Präparates nicht zufällig ist, sondern einem bestimmten stöchiometrischen Verhältniss entspricht. Damit ist nicht gesagt, dass das Christomanos'sche Pulver ein chemisches Individuum sein muss, es kann wohl secundär in ein inhomogenes Gemisch zerfallen sein, wie es z. B. bei dem durch Contact mit Eruptivgesteinen veränderten Dolomit der Fall ist.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

#### 469. E. Erlenmeyer jun.: Synthese des Cystins.

(Eingegangen am 27. Juli 1903.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Stoop<sup>3)</sup> war es mir, wie bereits mitgetheilt, gelungen, durch Condensation von Ameisensäureester und Hippursäureester den Formylhippursäureester, daraus durch Reduction den Monobenzoylserinester und aus diesem durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure das Serin synthetisch aufzubauen. Es war

<sup>1)</sup> Aus den Beetz'schen Versuchen würde sich die Werthigkeit zu 1.5 berechnen lassen.

<sup>2)</sup> So, wie es Norden (Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 159) beim Aluminium annimmt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 3769 [1902].

nun von grösstem Interesse zu versuchen, von einem der genannten Producte aus zum Cystin zu gelangen.

Wie im Folgenden mitgetheilt, ist es uns thatsächlich gelungen, den Benzoylserinester in das Cystin überzuführen, wodurch der Aufbau des Cystins aus den Elementen realisirt ist.

Nach vielen vergeblichen Versuchen hat sich das folgende Verfahren als das geeignetste erwiesen.

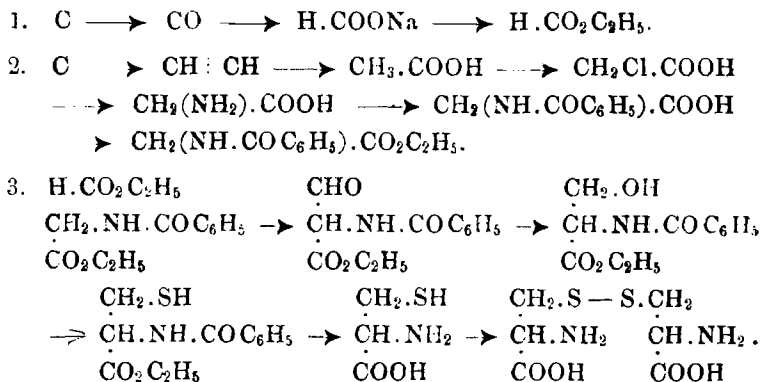
Ein Gemisch von einem Molekulargewicht reinem Benzoylserinester — wir verwandten Mengen von je 5 g — und etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentasulfid wird in einem Reagenrohr im Paraffinbad allmählich auf 120° erhitzt und sodann 6 Stunden bei dieser Temperatur gelassen. Anfänglich findet eine reichliche Schwefelwasserstoff-Entwickelung statt, die jedoch bald nachlässt. Die Schmelze färbt sich bei Anwendung von ganz reinem Ester braun, wird schliesslich sehr zähe und erhärtet beim Erkalten beinahe vollständig. Um sie aus dem Reagenrohr herauszubekommen, löst man sie zweckmässig in Alkohol und giesst dann in Wasser. Die ausgeschiedene Substanz wird dann mit Aether aufgenommen, der Aether getrocknet und abdestillirt. Der so erhaltene Rückstand wurde, da er nicht krystallisirte, mit concentrirter Salzsäure 8 Stunden gekocht. Dabei verschwindet die Färbung fast vollständig, und es scheidet sich beim Erkalten Benzoësäure ab, die durch Filtration entfernt wird. Die gelöste Benzoësäure wird mit Aether extrahirt. Die salzsaure Lösung wird dann mit Thierkohle so gut wie möglich entfärbt und eingedampft.

Versetzt man die stark eingeengte, nunmehr schwach saure Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man die für das Cysteïn charakteristische Blaufärbung, die aber wegen der schwach gelben Grundfarbe der Lösung etwas in's Grüne geht und sehr rasch verschwindet.

Uebersättigt man die Lösung mit Ammoniak, so entsteht eine Ausscheidung von Cysteïn, die wir bisher nicht isolirt haben, sondern gleich weiter in Cystin verwandelt haben, indem wir durch die ammoniakalische Flüssigkeit unter Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid drei Stunden Luft leiteten, wobei die Ausscheidung des Cysteïns allmählich verschwindet. Versetzt man nun die filtrirte Lösung bis zur sauern Reaction mit Eisessig, so erhält man nach einigem Stehen einen sandigen Niederschlag, der nach nochmaliger Reinigung in allen Eigenschaften bis auf die Activität mit dem aus Hornsubstanzen gewonnenen Cystin übereinstimmt.

Bei der Analyse wurden die für das Cystin,  $C_6H_{12}O_4N_2S_2$ , berechneten Werthe erhalten.

Die hier mitgetheilte Synthese des  $\gamma$ -Cystins wird durch die Aufeinanderfolge der folgenden Körper wiedergegeben:



Durch diese Synthese wird die von Friedmann<sup>1)</sup> auf Grund seiner schönen Untersuchungen gefolgerte Constitution des Cystins vollkommen bestätigt.

Die ausführliche Beschreibung folgt an anderem Orte.

Strassburg i/Els.

Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreuzt.

#### 470. Paul Hoffmann: Ueber die Quillajasäure.

[Aus dem Institut für Pharmakologie und physiologische Chemie der Universität Rostock, Director Prof. Dr. R. Kobert.]

(Eingegangen am 25. Juli 1903.)

Die Quillajasäure gehört zu den Saponinen, die unter den Glykosiden eine scharf abgegrenzte Gruppe bilden. Ihnen allen gemeinsam ist die Eigenschaft, in wässriger Lösung stark zu schäumen wie Seife<sup>2)</sup>; sie schmecken kratzend und wirken trocken niesenerregend. Fein vertheilte Stoffe vermögen sie in Suspension zu halten. Sie sind mit wenigen Ausnahmen Blutgifte, indem von ihnen rothe Blutkörperchen selbst bei sehr weitgehender Verdünnung aufgelöst werden.

Ueber die Verbreitung giebt eine Zusammenstellung von W. Frieboes<sup>3)</sup> Auskunft, der 46 Familien, 130 Gattungen, 267 Pflanzen

<sup>1)</sup> Zeitschr. für die gesammte Biochemie 2, 433 [1902]; ebenda 3, 1 [1902].

<sup>2)</sup> Daher der Name Saponine (sapo, Seife).

<sup>3)</sup> W. Frieboes, Beiträge zur Kenntniss der Guajakpräparate. F. Enke-Stuttgart 1903.