

510. Karl Braun: Beitrag zur fettspaltenden Wirkung der Fermente.

[3. Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Zur Ergänzung meiner Arbeiten¹⁾ über die Natur der fettspaltenden Fermente, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Behrendt veröffentlicht habe, und die zu erwähnen mir bereits während des 5. internationalen Congresses für angewandte Chemie²⁾ Gelegenheit gegeben wurde, dienen nachfolgende Versuche.

Die Beobachtung, dass das reine Emulsin bei der Spaltung von Ricinusöl eine nur geringe höhere Acidität hervorruft als die süßen Mandeln selbst, war die Veranlassung, der Frage näher zu treten, ob reines Abrin fettspaltend wirkt. Zur Darstellung dieses Körpers wurden in der von Hellin³⁾ angegebenen Weise 25 g von den Schalen befreiter und in der Handmühle fein zermahlener Samen von *Abrus precatorius* mit 200 ccm physiologischer Kochsalzlösung 48 Stunden lang in der Kälte extrahirt. Dann wurde das Ganze filtrirt und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure bis auf ein Volumen von 50 ccm concentrirt. Die von wenig Bodensatz abfiltrirte Lösung wurde mit 10 ccm verdünnter Essigsäure versetzt und sodann 50 ccm gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt. Das Abrin fiel aus und wurde nun durch Dialyse gereinigt. Der zurückbleibende Körper wurde über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält nach diesem Verfahren ein weisses Pulver, welches in physiologischer Kochsalzlösung leicht löslich ist, durch Esbach's Reagens wieder ausfällt und durch nochmalige Dialyse gereinigt werden kann.

Das so dargestellte reine Abrin spaltet Ricinusöl nur in sehr geringem Maasse, auch die in dem Samen enthaltene Abrussäure hydrolysirt⁴⁾ Fette nur wenig, wenn auch intensiver als das Abrin.

Schon früher habe ich darauf hingewiesen, dass die physiologischen Eigenschaften des Samens abhängig von der Temperatur sind. So verlieren sich die fettspaltenden Wirkungen vollständig durch Erhitzen auf ca. 90° zugleich mit den giftigen Eigenschaften des *Abrus*

¹⁾ Diese Berichte 36, 1142 [1903].

²⁾ Vergl. Chem. Zeitschr. 2, 18, 569.

³⁾ H. Hellin, Inauguraldissertation. Dorpat 1891. Der giftige Eiweisskörper Abrin und seine Wirkung auf das Blut.

⁴⁾ Auch J. Lewkowitsch, London, sieht die Hydrolysirung der Fette durch verdünnte Säure oder Schwefelsäure vor. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass in den früheren Arbeiten die Acidität der Abrussäure natürlich in Abrechnung gebracht wurde.

preparatorius. Die gesammten physiologischen Eigenschaften erfahren eine tiefgreifende Aenderung.

Die geringe Spaltungskraft des reinen Abrins und die ungleich höhere der Samen legt die Vermuthung nahe, dass die Spaltung nicht durch das Ferment allein erfolgt, sondern dass sich dieselbe zusammensetzt aus einer Spaltung durch das Ferment und einer Hydrolyse durch die Säure. Inwieweit aber das Molekül dieser diffcilen Körper bei der Reindarstellung durch die Einwirkung chemischer Agentien verändert wird, entzieht sich vorläufig unserer Kenntniss; möglich ist auch, dass ein Körper, von dessen Existenz zwar seine Thätigkeit Zeugnis ablegt, den wir aber zur Zeit unverändert noch nicht darstellen können, die Fettspaltung veranlasst.

Eine fettspaltende Eigenschaft der Crotonsamen festzustellen, war ich früher schon mit negativem Erfolge bestrebt gewesen, auch die nochmaligen Versuche verliefen ergebnisslos.

1. Versuchsreihe.

Angewandt 2.5 g zerriebener Crotonsamen, 10 g Lanolin, 25 ccm Wasser. Temperatur 40°.

Controlltitration: Angewandt 2.5 g Crotonsamen, 25 ccm Wasser. Temperatur 40°.

Zeit des Stehens bei 40°	Acidität	Controlltitration	Differenz	Gesamtzeit des Stehens
sofort	0.9 ccm	0.9 ccm	0.0 ccm	sofort
9 Stdn.	1.8 »	1.7 »	0.1 »	24 Stdn.
18 »	2.9 »	2.9 »	0.0 »	48 »
27 »	3.5 »	3.5 »	0.0 »	72 »

Die Beantwortung der Frage, ob das reine Crotin allein fettspaltend wirkt, machte die Darstellung dieses Toalbumins erforderlich. In analoger Weise, wie bei der Abrindarstellung, wurden 25 g fein verriebener Crotonsamen zuvörderst mit Schwefelkohlenstoff, sodann mit Kochsalzlösung extrahirt. Aus der filtrirten und über Schwefelsäure concentrirten Lösung wurde durch starke Kochsalzlösung der Eiweisskörper ausgefällt und durch Dialyse gereinigt. Nach der Concentration über Schwefelsäure hinterblieb ein weisser, in physiologischer Kochsalzlösung löslicher Eiweisskörper, der gleich dem Abrin leicht zersetzbar ist und durch Ausfällen mit Esbach's Reagens und Dialyse gereinigt werden konnte. Auch das reine, stark giftige Crotin spaltet Fette absolut nicht.

In der 2. Mittheilung wurde bereits auf die Spaltungskraft des Myrosins, enthalten in den Blüten und Stengeltheilen von Cheirantus Cheiri, hingewiesen. Merkwürdiger Weise spalten die Samen in weit geringerem Maasse. Eine gewiss sehr beachtenswerthe Thatsache. Die nachfolgende Versuchsreihe diene als Beweis.

2. Versuchsreihe.

Angewandt 10 ccm Ricinusöl, 1.5 g Cheirantus-Samen, 25 ccm Wasser.
Temperatur 15°.

Controlltitration: 1.5 g Cheirantus-Samen, 25 ccm Wasser.

Zeit des Stehens	Acidität	Controlltitration	Differenz	Acidität bei der Einwirkung von 1.5 g trockner Cheirantusblüthen auf Ricinusöl
sofort	1.3 ccm	1.2 ccm	0.1 ccm	0.1 ccm
24 Stdn.	2.8 »	2.4 »	0.4 »	0.9 »
48 »	3.2 »	2.6 »	0.6 »	1.5 »
72 »	3.9 »	3.0 »	0.9 »	1.5 »

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

511. G. Schroeter: Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. August 1903.)

Zelinsky¹⁾ hat eine Synthese der Benzoësäure aus Jodbenzol, Magnesium und Kohlensäure in Form eines Vorlesungsversuches beschrieben. Ich hatte im Verlauf der beiden letzten Semester mehrere Praktikanten im hiesigen chem. Institut veranlasst, diese schöne Synthese als präparatives Uebungsbeispiel auszuführen. Dabei wurde zuweilen statt Jodbenzol das einfacher darstellbare Brombenzol verwendet und bei dieser Versuchsabänderung beobachtet, dass die Reaction zum grossen Theil anders verläuft, indem die Ausbeute an Benzoësäure ziemlich gering war, und statt dessen Triphenylcarbinol sowie auch Benzophenon auftrat. Hr. stud. J. Rath hat den Verlauf der Reaction quantitativ und analytisch verfolgt und dabei folgendes Ergebniss gehabt:

40 g Brombenzol in 120 g Aether wurden mit 6.2 g Magnesiumspähnen und einem Körnchen Jod versetzt; alle Reagentien waren sorgfältig gereinigt und getrocknet. Nach Auflösung des Metalls wurde trocknes Kohlensäure-Gas mittels eines weiten Rohres eingeleitet; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei, und es scheiden sich Krystallmassen ab, sodass nach etwa $\frac{13}{4}$ -stündigem Einleiten des Gases das Reactionsproduct einen Krystallbrei bildet. Letzterer wurde nunmehr mit Eis und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt; dabei scheidet sich zwischen der wässrigen und der ätherischen Schicht ein mikrokry-

¹⁾ Diese Berichte 35, 2692 [1902].