

gebildeten Aggregaten. Das Diphenylglycerin schmilzt bei 157—158° und destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt.

0.2797 g Sbst.: 0.758 g CO₂, 0.1636 g H₂O. — 0.2578 g Sbst.: 0.6972 g CO₂, 0.1516 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₃. Ber. C 73.77, H 6.55.
Gef. » 73.91, 73.76, » 6.54, 6.57.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

249. Johannes Müller: Untersuchung über den Scyllit.

[I. Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. April 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Löb.)

Seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt, das physiologisch-chemische Verhalten der natürlich vorkommenden alicyclischen Verbindungen zu studieren. Dadurch wurde meine Aufmerksamkeit auf den Scyllit gelenkt, dessen Zusammensetzung und Konstitution bis jetzt völlig unbekannt geblieben sind.

Der Scyllit wurde im Herbst 1856 von Staedeler in Norderney in den Organen von Plagiostomen (*Scyllium canicula*, *Spinax Acanthias*, *Raja Batis*, *Raja clavata*, *Torpedo marmorata* und *T. ocellata*) entdeckt¹⁾. Am reichlichsten fand er sich in den Nieren der Rochen und Haifische, außerdem in Leber und Milz der Rochen, und in Leber und Kiemen der Haifische. Alles, was die Entdecker feststellen konnten, ist folgendes: Der Scyllit ist stickstoff- und schwefelfrei; er krystallisiert in sehr schwer löslichen, klinorhombischen Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist. Mitunter werden die Krystalle tafelförmig, bei rascher Abscheidung sind sie oft dem Inosit ganz ähnlich, enthalten aber kein Krystallwasser und geben bei der Behandlung mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium nicht die von Scherer für den Inosit aufgefundene Reaktion. Der Geschmack ist schwach süßlich. Auf dem Platinblech verbrennt der Scyllit mit heller Flamme unter Zurücklassung von Kohle, die leicht weggebrannt werden kann. Im Glasrohr schmilzt er ziemlich schwer unter Aufschwellen und Schwärzung, und in stärkerer Hitze tritt Verkohlung unter Entwicklung saurer, nach verbrennendem Zucker riechender Dämpfe ein.

Die wäßrige Lösung reagiert vollkommen neutral und wird nicht von Bleizucker, wohl aber von Bleiessig in wenigen Augenblicken

¹⁾ Staedeler und Frerichs, Journ. für prakt. Chem. [1] **73**, 48 [1858].

kleisterartig gefällt. Aus der Bleiverbindung kann durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff der Scyllit zurückgewonnen werden. In absolutem Alkohol ist er unlösung. Salpetersäure von 1.3 g spez. Gew. löst ihn in die Kerer nicht und beim Kochen nur langsam, ohne Gasentwicklung. Die Lösung enthält unveränderten Scyllit, der sich auf Zusatz von Weingeist stickstofffrei wieder abscheidet. Auch kalte und gelinde erhitzte, konzentrierte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, bei stärkerer Erhitzung tritt dagegen Zersetzung unter Entwicklung von schwefeliger Säure ein, und die Lösung färbt sich erst gelb, dann rot und zuletzt rotbraun. Mit konzentrierter Natronlauge kann der Scyllit ohne Färbung zu erleiden gekocht werden; auch reduziert er nicht die alkalische Kupferlösung.

Auf Grund einiger dieser Eigenschaften, vor allem aber, weil der Scyllit bei den Plagiostomen in Organen (auch im Muskel) sich findet, welche bei höheren Tieren Inosit enthalten, sprach Staedeler die Vermutung aus, daß der Scyllit »sich dem Inosit nahe anschließe, vielleicht sogar dieselbe Zusammensetzung habe«. Eine Bestätigung dieser Vermutung konnte er nicht liefern, weil sein Material für eine Elementaranalyse nicht ausreichte. Es beruht also auf einem Mißverständnis, wenn in einigen Handbüchern, z. B. in Ladenburgs Handwörterbuch die Formel $C_6H_{12}O_6$ angegeben wird. Tatsächlich ist weder von Städeler noch später eine Elementaranalyse ausgeführt worden.

Für meine eigenen Versuche benutzte ich *Acanthias vulg.* und *Raja clavata*¹⁾; von den Organen dieser Plagiostomen standen mir erhebliche Mengen zur Verfügung; von Haifischleber z. B. 70 Pfund. Da die Verarbeitung dieser Quantitäten in dem sehr bescheidenen Laboratorium des physiologischen Institutes unmöglich war, führte ich die vorbereitenden Operationen in einem Raum meiner Privatwohnung aus. Es ist notwendig, diesen Umstand zu erwähnen, weil sich daraus erklärt, warum ich in der Methode der Darstellung von Staedeler abgewichen bin²⁾.

¹⁾ Bei der Beschaffung des Materials erfreute ich mich der Unterstützung der Kgl. preuß. biologischen Anstalt auf Helgoland und der Deutschen Dampffischereigesellschaft »Nordsee« in Nordenhamm; ich sage Hrn. Prof. Dr. Heincke auf Helgoland und der »Nordsee«, insbesondere dem Präsidenten des Aufsichtsrates, Hrn. Rheder A. Vinnen in Bremen, auch hier herzlichen Dank.

²⁾ Eine kleine Portion des Ausgangsmaterials wurde nach Staedelers Angaben verarbeitet. Ich überzeugte mich, daß mein Verfahren ebenso gute Resultate gibt, wenn nicht bessere. Nur ist es viel mühevoller.

Die zu feinem Brei zerhackten Organe wurden nämlich mehrmals in mäßiger Wärme mit Wasser gründlich extrahiert, abgepreßt, die vereinigten Extrakte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, aufgekocht, filtriert und mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom Bleizuckerniederschlag wurde zum Sirup eingedampft, 24 Stunden mit dem dreifachen Volumen heißen Alkohols von 96 Vol -Proz. behandelt, der in Alkohol unlösliche Anteil in Wasser aufgenommen und mit Bleiessig kochend gefällt. Nach 24 Stunden wurde der Bleiniederschlag aufs Filter gebracht, gründlich gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei, mit Tierkohle gereinigt, wurde zur Krystallisation eingedampft, das auskrystallisierte Rohprodukt abgesaugt, in Wasser gelöst, und weiterhin einige Male aus verdünnter Essigsäure, dann vielmals aus Wasser unkrystallisiert, bis absolut farblose, aschefreie, schöne Krystalle resultierten. Durch die langwierigen und mühevollen Reinigungsoperationen schmolz die ursprüngliche Ausbeute von etwa 5 g auf kaum 2 g zusammen.

Die Krystalle des Scyllits sind sehr schön ausgebildet, hart, glänzend; sie enthalten kein Krystallwasser. Hr. Professor Geinitz hatte die Güte, mir folgende krystallographische Diagnose mitzuteilen, welche später durch Messung der Winkel ergänzt werden soll.

Scyllit: monoklin:

Prismen ∞P (Klinopinakoid = $\infty P \infty$)

Basis $o P$ und hinten Pyramide P oder:

[hinteres Orthodoma $P \infty$ und vorne Klinodoma $P \infty$ oder Pyramide $- P$]
 $\infty P (\infty P \infty) 0 P. P.$

Die Löslichkeit des Scyllit in Wasser ist außerordentlich gering; bei 18° löst sich 1 g annähernd in 100 ccm Wasser.

Eine möglichst konzentrierte Lösung in einem Rohr von 0.2 m Länge mit Wilds Polaristrobometer untersucht, ließ nicht die geringste Drehung konstatieren. Es ist also ziemlich sicher, daß der Scyllit optisch inaktiv ist. Die Untersuchung wird aber mit einem besseren Instrumente sobald als möglich wiederholt werden.

Der Scyllit schmilzt sehr hoch. Da in Rostock ein hochgradiges, mit Stickstoff gefülltes Thermometer nicht zu erhalten war, konnte ich den Schmelzpunkt nicht genau bestimmen. Ich mußte mich begnügen, eine Probe in einem kleinen Platintiegelchen in Kalisalpeter zu erhitzen und konnte so feststellen, daß der Schmelzpunkt jenseits des Schmelzpunkts des Salpeters (339°) und zwar nicht sehr viel höher liegt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultat:

0.103 g Sbst: 0.1502 g CO₂, 0.061 g H₂O.

C₆H₁₂O₆. Ber. C 40.00, H 6.66, O 53.34.

Gef. » 39.77, » 6.58, » 53.65.

Molekulargewichtsbestimmung: Kryoskopische Methode (Beckmann).
Lösungsmittel: Wasser.

0.151 g Scyllit, 18.69 g Wasser: $A = 0.08^{\circ}$.

Daraus
$$M = 1850 \cdot \frac{0.151}{18.69 \cdot 0.08} = 186.$$

Dieses Molekulargewicht stimmt ausgezeichnet zu der Formel $C_6H_{12}O_6 = 180$.

Durch die Feststellung der empirischen Formel des Scyllit gewann die Vermutung über seine chemische Natur bestimmtere Gestalt. Ich war deshalb veranlaßt, trotz des negativen Befundes von Staedeler und Frerichs, das Verhalten des Scyllits gegenüber der Scherer'schen Reaktion von neuem zu prüfen. Das Ergebnis, war sehr interessant. Führt man nämlich die Reaktion nach der Vorschrift Scherers aus, so erhält man tatsächlich nur ein schmutziges Braun. Raucht man jedoch die Salpetersäure sehr vorsichtig bis zum völligen Verschwinden ab und versetzt nun, unter Vermeidung des Ammoniakzusatzes, direkt mit einem Tropfen Chlorcalciumlösung, so erhält man beim erneuten Eindampfen das schönste Rot. Dieselbe Beobachtung hatte ich schon früher manchmal beim Inosit gemacht¹⁾. Die Angabe von Staedeler ist also falsch. Auch die Reaktion von Gallois hat der Scyllit mit dem Inosit gemeinsam. Dampft man nämlich einige Tropfen seiner Lösung mit etwas Merkurinitratlösung ein, so entsteht ein gelber Fleck, der beim weiteren Erhitzen schön rot wird.

Vom Inosit habe ich früher festgestellt, daß seine Lösung nach dem Erhitzen mit Wasserstoffsperoxyd Fehlingsche Lösung reduziert. Der Scyllit zeigt das gleiche Verhalten. Ein Osazon liefert der Scyllit nicht.

Um die Anzahl der Hydroxylgruppen im Scyllitmolekül zu bestimmen, wurde die Methode der Acetylierung gewählt. Ich wendete das Verfahren an, welches zuerst Franchimont beschrieb, und das auch von Maquenne²⁾ mit glänzendem Erfolge benutzt worden ist. Es ist nur wegen der ungewöhnlich geringen Löslichkeit des Scyllits nötig, mehr Essigsäureanhydrid als üblich anzuwenden.

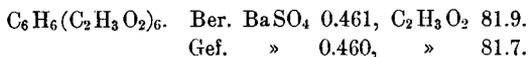
0.5 g Scyllit wurden mit 15 g Essigsäureanhydrid und einem Splitter geschmolzenen Chlorzinks 10 Minuten am Rückflußkühler im Ölbad gekocht, dann allmählich mehr und mehr Wasser zugegeben. Das in Wasser unlösliche Acetylierungsprodukt fiel krystallinisch aus und wurde abgesaugt; es

¹⁾ Bei genauer Durchsicht der Literatur finde ich, daß schon Boedeker (Ztschr. für rat. Med. [3] 10, 152) für den Inosit empfohlen hat, die Reaktion von Scherer ohne Ammoniak auszuführen.

²⁾ Ann. Chim. Phys. [6] 12, 80 [1887].

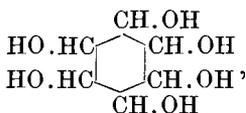
war sofort absolut rein weiß. Es wurde sodann noch zweimal aus Essigäther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls sehr hoch; genau konnte er aus den angeführten Gründen nicht bestimmt werden.

0.285 g des Acetylierungsproduktes wurden zur Verseifung mit 70 ccm Alkohol von 50 Vol.-Proz. und 3 g Barythydrat 6 Stunden am Rückflußkühler im Ölbad bei 102° gehalten, quantitativ abfiltriert, das Filtrat kochend mit Kohlensäure gesättigt, vom kohlensuren Baryt abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit heißem, ausgekochtem Wasser das rückständige, essigsäure Barium aufgenommen, das Barium mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und wie üblich bestimmt. Die Bariumbestimmung ergab 0.46 g Bariumsulfat.



Es ist demnach festgestellt, daß das Scyllitmolekül sechs Hydroxylgruppen enthält.

Da das Material aufgebraucht war, mußten die Untersuchungen einstweilen abgebrochen werden. Die mitgeteilten Befunde genügen jedoch, um dem Scyllit die Formel eines Cyclohexanhexols-1.2.3.4.5.6:



zuzuschreiben¹⁾. Da wir aus den Forschungen von Maquenne wissen, daß die Schererschen Reaktion auf der Bildung von Rhodizonsäure bzw. Tetraoxychinon beruht, so beweist der positive Ausfall dieser Reaktion das Vorhandensein eines Sechsrings.

Im Scyllit haben wir offenbar einen neuentdeckten inaktiven Inosit vor uns. Nach den durch Baeyer und van't Hoff entwickelten Anschauungen sind bekanntlich neun Isomere des Inosits möglich. Von diesen sind die beiden möglichen aktiven Formen bekannt in Form ihrer Methyläther; der Pinit (1856, also gleichzeitig wie der Scyllit, von Berthelot entdeckt) liefert *d*-Inosit, der Quebrachit *l*-Inosit. Von den inaktiven, nicht racemischen Formen kannte man bis jetzt bloß den gewöhnlichen *i*-Inosit (Phaseomannit)²⁾. Ein zweiter Repräsentant ist jetzt der Scyllit. Und ich darf hinzufügen, daß ich hoffe, bald von zwei weiteren berichten zu können.

Besonders bemerkenswert erscheint der hohe Schmelzpunkt (über 340°, schätzungsweise gegen 360°), während der *i*-Inosit bei 225° schmilzt. Solche Unterschiede finden sich gerade bei *cis-trans*-Isomeren

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Es ist unwahrscheinlich, dass zwei Hydroxylgruppen an einem Kohlenstoffatom sitzen.

²⁾ Wenn man von der noch problematischen Phenose absieht.

häufig, z. B. bei den Δ^4 -Tetrahydrophthalsäuren. Auffällig ist, daß der Unterschied der Schmelzpunkte des α -Benzolhexachlorids (157°) und des β -Benzolhexachlorids (300°) ziemlich genau dem angeführten Temperaturintervall entspricht. Bekanntlich haben bereits Rosenstiehl¹⁾ und Maquenne²⁾ von diesen Körpern ausgehend eine Synthese des Inosits, freilich vergeblich, versucht. Ich beabsichtige, solche Versuche aufzunehmen.

Auf die physiologischen Probleme, welche die Produktion des Scyllits gerade bei Plagiostomen bietet, werde ich seiner Zeit in der Ztschr. für physiol. Chemie eingehen.

Rostock, Physiologisches Institut.

250. Fritz Schlotterbeck: Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan.
(Erwiderung an Hrn. H. Meyer.)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. April 1907.)

In Heft 4 (S. 847) dieser Berichte macht mir Hr. Hans Meyer den Vorwurf, daß ich mit meiner Publikation über die »Umwandlung von Aldehyden in Ketone durch Diazomethan«³⁾ unberechtigterweise in ein Arbeitsgebiet eingegriffen habe, welches er sich ausdrücklich vorbehalten hatte. Aus der Originalabhandlung⁴⁾ welche mir, wie Hr. Meyer richtig vermutet, bei Abfassung meiner Publikation nicht vorlag, ersehe ich, daß derselbe sich tatsächlich unter dem Datum des 13. Juli 1905 die Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde als Thema vorbehalten hat, weil ihm seine bisherigen Versuche »ein weiteres Experimentieren auf diesem Gebiete aussichtsreich erscheinen ließen«.

Hr. Meyer berichtete damals ganz kurz über Versuche mit Önanthol, Benzaldehyd, *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzaldehyd. Über die ersteren beiden einfachen Aldehyde schreibt Hr. Meyer: »Auf Önanthol und Benzaldehyd ist Diazomethan ohne sichtbare Einwirkung.« Dagegen beobachtete er eine solche bei den substituierten Benzaldehyden, ohne aber eines der Reaktionsprodukte zu identifizieren. Seine damaligen Mitteilungen hierüber sind ganz vor-

¹⁾ Compt. rend. **54**, 178 [1862]. ²⁾ Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 80 [1887].

³⁾ Diese Berichte **40**, 479 [1907].

⁴⁾ Sitzungsberichte d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. zu Wien **1905**, 836.