

Molekular-Refraktion und Dispersion.

	$d_4^{18} = 1.069.$	Sdp. 56.5°, 9 mm Dr.
α (C)-Linie	D-Linie	γ (G')-Linie
$n_\alpha^{18} = 1.42409$	$n_d^{18} = 1.42617$	$n_\gamma^{18} = 1.43754$
Gef. Mol.-Refr.	20.59	20.62
Ber. Dialdoform	20.73	20.88
» Enolform 1	21.74 ¹⁾	21.82
		22.45
	Mol.-Dispersion $\alpha-\gamma$. . . = 0.52	
	Ber. Dialdoform . . . = 0.55	
	» Enolform 1 ⁼⁼ . . . = 0.71.	

Die für die Dienolform 2 |⁼⁼ berechneten Werte entfernen sich noch beträchtlicher von den gefundenen. Die neuen für die Moldispersion bestimmten Zahlen zeigen eine viel schärfere Übereinstimmung mit den berechneten, als in der früheren Mitteilung aus $F-C = 0.34$ abgeleitet worden ist. Die mir von Hrn. Brühl brieflich ausgesprochene Vermutung, daß die aus $\alpha-\gamma$ ermittelte Moldispersion viel genauer sein würde, hat sich somit bestätigt.

**164. W. Glikin: Über den Eisengehalt der Fette,
Lipoide und Wacharten.**

[Aus dem Tierphysiolog. Institut der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.
Direktor: Geheimrat Prof. Dr. N. Zuntz.]

(Eingegangen am 27. Februar 1908.)

Vor etwa 1 $\frac{1}{4}$ Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, daß das Fett des Knochenmarks verschiedener Tiere und Menschen, sämtliche Fette und Wascharten tierischen und pflanzlichen Ursprungs, sowie die Lipoide Eisen in organischer Bindung enthalten. Wenn diese Arbeit auch unabgeschlossen ist, so sehe ich mich zu ihrer Veröffentlichung gedrängt, da vor kurzem eine Mitteilung erschienen ist, die eine Frage aus dem von mir bearbeiteten Gebiete berührt.

Diels und Linn²⁾ machten die Beobachtung, daß beim Erhitzen von Cholesterin auf 300—320° eine sehr lebhaft Gasentwicklung stattfindet, die auf der Entbindung von Wasserstoff beruht. Diese Reak-

¹⁾ In der früheren Mitteilung sind die für die Enolform berechneten Werte infolge eines Rechenfehlers zu hoch angegeben worden; auch hierauf hatte Hr. Brühl die Güte, mich aufmerksam zu machen.

²⁾ Diese Berichte 41, 260 [1908].

tion tritt bei völlig reinem Cholesterin nicht ein, wohl aber bei Gegenwart eines Katalysators, der nach Diels und Linn aus geringen Mengen Eisen- oder Zinkverbindungen besteht, die dem von ihnen benutzten, aus Eigelb dargestellten Cholesterin selbst nach Umkrystallisieren anhaften.

Ich lasse hier die Ergebnisse meiner Untersuchungen folgen.

Die Frage, ob im Knochenmark Eisen enthalten ist, ist bereits von Nasse eingehend erörtert worden. Nasse hat in der Milz und im roten Knochenmark der Säugetiere unter normalen Verhältnissen eigentümliche, eisenhaltige Verbindungen nachgewiesen, die er für Nucleoalbumine und Eisenalbuminate hält. Das Eisen, das Carnot in der Knochenasche verschiedener Tiere gefunden hat, gehört, wie es scheint, nicht der eigentlichen Knochensubstanz, sondern der Ernährungsflüssigkeit oder den übrigen Bestandteilen der Knochen an.

Erinnern wir uns an die wichtige Rolle des Knochenmarks als Blutbildner, berücksichtigen wir ferner die verschiedenen, im Blut vorkommenden eisenhaltigen, organischen Verbindungen, so gelangen wir zu der Annahme, daß im Knochenmark außer den von Nasse nachgewiesenen Nucleoalbuminen und Eisenaluminaten auch noch andere eisenhaltige Verbindungen vorhanden sein könnten. Von dieser Annahme geleitet, habe ich sämtliche von mir auf ihren Lecithingehalt bereits untersuchte Ätherauszüge, d. h. das Fett des Knochenmarks verschiedener Tiere und Menschen, der quantitativen Prüfung auf Eisen unterworfen. Die Prüfung bestätigte meine Annahme, ich fand zwar geringe, aber nachweisbare Mengen Eisen. Daß diese Art der Eisenverbindungen sich von der Nasseschen Eisensubstanz wesentlich unterscheidet, geht daraus hervor, daß sie in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind, d. h. weder Nucleoalbumine noch Eisenalbuminate sein können.

Bevor ich zur Erklärung der Natur dieser Eisenverbindungen übergehe, möchte ich das Ergebnis der Eisenbestimmungen in den Ätherauszügen resp. im Fett des Knochenmarks tabellarisch anführen. Die Gewinnung des Fettes aus dem Knochenmark und dessen Oxydation nach dem Neumannschen Verfahren habe ich bereits an anderer Stelle¹⁾ ausführlich angegeben. Hier sei nur erwähnt, daß ich für die Eisenbestimmung dieselben Ätherextrakte verwendet habe, die ich zu den Lecithinbestimmungen benutzt habe. Da es sich hier um sehr geringe Mengen Eisen handelt, habe ich die für solche Zwecke am besten geeignete und vorzüglich bewährte Methode von Neumann angewendet.

¹⁾ Biochem. Ztschr. 4, 235; 7, 286 [1907].

Tabelle.

	Alter der Tiere und der Menschen	Ange- wandte Substanz (Fett) g	P ₂ O ₅ im Fett %	Fe mg	Fe ₂ O ₃ mg	Fe ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ berech. %	Lecithin %	
Rind A	ältere Tiere	10.0000	0.1152	1.70	2.43	0.0243	0.0432	1.31	
» B		10.0000	0.2309	1.86	2.66	0.0266	0.0866	2.62	
» C		10.0000	0.2378	1.98	2.83	0.0283	0.0891	2.70	
» D		10.0000	0.2010	1.56	2.23	0.0223	0.0754	2.28	
Kalb A		7.8843	0.2515	6.12	8.74	0.1105	0.0943	2.86	
» B		10.0000	0.3193	7.61	10.85	0.1085	0.1097	3.63	
» C		7.6288	0.3198	6.71	9.56	0.1254	0.1099	3.64	
» D		10.0000	0.5950	—	—	—	—	6.76	
Pferd A	18 Jahre	15.8780	0.0787	2.82	4.03	0.0254	0.0295	0.89	
» B	—	10.0000	0.0963	—	—	—	—	1.09	
» C	10 Jahre	12.8721	0.1055	3.43	4.90	0.0379	0.0395	1.20	
» D	6-7 »	10.4585	0.1749	7.14	10.4	0.0975	0.0656	1.98	
» E	7-8 »	12.6380	0.1709	6.66	9.50	0.0750	0.0641	1.94	
» F	2 »	12.0170	0.3741	4.10	5.86	0.0486	0.1403	4.25	
Fohlen	—	9.3684	0.1842	—	—	—	—	2.09	
Schwein A	ältere Tiere	10.0000	0.2092	2.77	3.96	0.0396	0.0784	2.38	
» B		10.0000	0.2105	1.85	2.64	0.0264	0.0789	2.39	
» C		15.0000	0.1992	1.52	2.18	0.0145	0.0747	2.96	
» D		10.0000	0.4564	—	—	—	—	5.18	
Ferkel A	20 ^b	0.8320	2.6538	7.16	10.80	1.29	0.9952	30.16	
» B	24 ^b	0.3356	2.7413	2.38	3.40	1.02	1.0260	31.16	
» C ¹⁾	6 Wochen	0.8105	4.1555	1.68	2.40	0.2960	1.5583	47.23	
» D ²⁾	8 »	0.7446	2.5834	—	—	—	—	29.36	
» E ³⁾	8 »	1.7765	2.4800	1.82	2.60	0.1460	0.9300	28.19	
Hammela	ältere	10.8514	0.1529	1.05	1.50	0.0138	0.0573	1.73	
» B		14.4675	0.2253	1.94	2.77	0.0191	0.0845	2.56	
» C		8.8500	0.3254	1.54	2.20	0.0249	0.1220	3.70	
» D		8.3194	0.5732	4.90	7.00	0.0839	0.2024	6.51	
Hund A	ältere	5.8776	0.3235	6.88	9.83	0.1672	0.1213	3.67	
» B		15.6605	0.1777	5.95	8.50	0.0542	0.0666	2.02	
» C		7.7075	0.3081	2.65	3.79	0.0489	0.1155	3.50	
» D		5 Wochen	2.9528	1.6418	9.19	13.13	0.4437	0.6157	18.66
» E ³⁾		0	0.2128	3.3170	6.50	9.29	4.35!	1.2440	37.70
» F		10 Woch.	2.8020	0.8376	6.32	9.03	0.3214	0.3116	9.52
Mensch U ⁴⁾	88 Jahre	13.8300	0.1613	3.42	4.89	0.0354	0.0605	1.83	
» T ⁵⁾	70 »	6.9263	0.2433	5.61	8.02	0.1157	0.0912	2.76	
» V ⁶⁾	70 »	13.5070	0.2052	6.31	9.02	0.0668	0.0769	2.33	
» S ⁷⁾	61 »	11.3847	0.1947	5.52	7.89	0.0693	0.0730	2.21	
» R ⁸⁾	56 »	11.4928	0.1783	6.49	9.27	0.0807	0.0688	2.02	
» K	34 »	10.0000	0.2905	3.86	5.52	0.0552	0.1089	3.30	
» Sch ⁹⁾	2 »	1.5321	1.1770	11.02	15.74	1.025	0.4414	13.38	
» C ¹⁰⁾	16 Monate	1.5163	2.1930	2.38	3.40	0.2237	0.8224	24.93	
» H ¹¹⁾	13 1/2 »	0.1900	2.5730	—	—	—	—	29.24	
» Ur ¹²⁾	7 »	0.3230	5.3839	1.82	2.60	0.8049	2.0189	61.19	

1) Mit der Flasche genährt.

2) Schlecht genährt, geringe Zunahme.

3) Totgeborene Hunde.

4) Lungenemphysem.

5) Magen-, Leber-, Nierenkrebs.

6) Brustfellentzündung.

7) Influenza, Lungenentzündung.

8) Nierenentzündung, Herzerweiterung.

9) Lungen-, Brustfellentzündung.

10) Bronchopneumonie.

11) Lungenemphysem.

12) Pneumonie.

Aus den Zahlen der Tabelle sehen wir, daß das Knochenmark junger Tiere einen höheren Eisengehalt aufweist als das älterer, und zwar je jünger das Tier, desto mehr Eisen enthält es. So finden wir z. B. beim neugeborenen Ferkel 1.15% Eisen, beim 6 Wochen alten 0.30%, beim 8 Wochen alten 0.15%, endlich beim alten Schwein im Mittel 0.03%; ferner beim neugeborenen Hund (nicht vollständig ausgetragenen) finden wir einen Wert von 4.35% den ich mit Vorbehalt wiedergebe, bei einem 5 Wochen alten 0.44%, beim 10-wöchigen 0.32%, beim ausgewaschenen Hund im Mittel 0.05% Eisen usw. Wir konstatieren, daß der Eisengehalt des Knochenmarks mit dem Wachstum des Tieres resp. des Menschen abnimmt und zwar fast in demselben Verhältnis wie der Lecithingehalt, was aus der Tabelle leicht ersichtlich ist, und analog dem Eisengehalt der Leber, der bei neugeborenen Tieren etwa 10-mal so groß ist als bei ausgewachsenen. Beim Kaninchen sinkt der Gehalt der Leber an Eisen in den ersten 3 Monaten von 10—0.4% auf Trockensubstanz bezogen. Die Leberzellen des eine Woche alten Kalbes weisen einen 7-mal so hohen Eisengehalt auf als die erwachsener Tiere; dieser Wert sinkt im Laufe der ersten 4 Wochen so weit herab, daß er dem beim ausgewachsenen Tiere fast gleichkommt.

Es war naheliegend anzunehmen, daß nicht nur das Fett des Knochenmarkes, sondern Fette anderer Herkunft, wie Muskelfett, Nierenfett, das Fett des Fettgewebes, mit einem Wort das Fett verschiedener tierischer Organe und Gewebe Eisen enthalten müßten. Um jeden Zweifel auszuschalten, habe ich die in Frage kommenden Fette in ätherischer Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser mehrmals ausgeschüttelt und auf solche Weise ein von etwaigen Verunreinigungen durch Eisenverbindungen befreites Fett erhalten. Die qualitative Probe führte auch hier zu einem positiven Resultat. Ich habe daraufhin in den pflanzlichen Fetten, wie z. B. in der Kakaobutter, in verschiedenen Ölen und den verschiedenen Wachsarten, im Bienenwachs, im Walrat (spurenweise), im chinesischen und japanischen Wachs usw. Eisen nachweisen können.

Die Frage, welcher Natur das von uns in den Fetten und Wachsarten gefundene Eisen ist, können wir ohne weiteres nicht beantworten. Der Versuch, das Eisen durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser zu entfernen, ist nicht gelungen, wir sind somit gezwungen anzunehmen, daß das Eisen im Fettmolekül in irgend einer festen Bindung enthalten ist. Unter Fett im allgemeinen versteht man ein Gemisch von Triglyceriden mit einer geringen Menge freier Fettsäuren, Lipochromen sowie den beständigen Begleitern — Lecithin und Cholesterin. Es lag nahe, auch in diesen zwei Verbindungen Eisen zu suchen. Eine Un-

terstützung in dieser Annahme fand ich in der Analogie zwischen dem Eisen- und Lecithingehalt im Knochenmark, deren Abnahme mit dem Wachstum des Tieres fast Hand in Hand geht.

Die qualitative Prüfung führte mich zu einem positiven Resultat, ich habe im Lecithin und Cholesterin Eisen nachweisen und bestimmen können.

Zu diesem Zweck habe ich Lecithin-Merck in Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle gereinigt, die Lösung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingengt und dann mit Aceton gefällt. Ich erhielt auf solche Weise eine fast farblose, salbenförmige Masse, die ich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet habe.

Ber. P_2O_5 8.79, N 1.73.

Gef. » 8.74, » 1.95, Fe 0.173.

In anderen in derselben Weise gereinigten Merckschen Präparaten fand ich einmal 0.3881% Fe, in einem anderen Falle 0.181%; die Platinchloridverbindung des Lecithins wies einen Eisengehalt von 0.107% auf.

Ein von mir aus Gehirn dargestelltes Lecithin gab folgende Werte.

Gef. P_2O_5 4.67, N 1.65, Fe 0.526.

Außer diesen habe ich noch andere Lecithinpräparate, darunter »Agfa«-Lecithin, untersucht und Eisen nachweisen können. Im Protagon, sowie in anderen, aus Gehirn darstellbaren, von mir nicht näher untersuchten Verbindungen konnte Eisen nachgewiesen werden.

Bei der Untersuchung des Cholesterins standen mir zwei Präparate von Kahlbaum zur Verfügung, die ich durch Umkrystallisieren gereinigt habe. Das eine Präparat gab 0.06% Eisen, im anderen fand ich 0.03%. Die Darstellung des Cholesterins aus Knochenmark ist noch nicht beendet. Die Werte, die ich beim Lecithin und Cholesterin gefunden habe, können infolge ihrer allzu großen Schwankungen selbstverständlich nicht als endgültige betrachtet werden.

Wenn wir annehmen, daß die von uns untersuchten Lecithinpräparate ein Gemisch von eisenhaltigen und eisenfreien Lecithinen darstellen, ferner, wenn wir die Möglichkeit zulassen, daß das stöchiometrische Verhältnis zwischen Lecithin und Eisen sich derart gestaltet, daß eine Kupplung zwischen einem Atom Eisen und drei oder mehr Molekülen Lecithin stattfindet, so lassen sich diese Schwankungen leicht erklären. Eine Bestätigung unserer Annahme finden wir teilweise bereits bei der Berechnung der im Fette des Knochenmarks ermittelten Eisenwerte auf Lecithin. Der Rechnung legen wir folgende Relation zugrunde

$$\frac{Fe_2O_3}{2} : \frac{3 P_2O_5}{2} = 80 : 213.$$

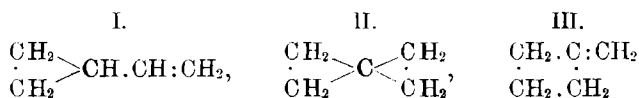
Aus der Tabelle geht klar hervor, daß das von uns angenommene Verhältnis zwischen Eisen und Phosphor resp. Lecithin in sehr vielen Fällen zutrifft. So finden wir, daß die beim Kalb, Pferd, Ferkel, Hund und Mensch ermittelten mit den berechneten Mengen Eisen sehr gut übereinstimmen. Beim Rind, Schwein, Hammel und Kind wird wahrscheinlich ein anderes Verhältnis zwischen Eisen und Phosphor vorliegen.

Ich möchte nicht verfehlen, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. N. Zuntz für das fördernde Interesse, das er meinen Arbeiten entgegenbringt, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

165. N. J. Demjanow: Über einige Umwandlungen und neue stickstoffhaltige Derivate des Vinyl-trimethylens.

(Eingegangen am 27. Februar 1908.)

Die Konstitution des Vinyl-trimethylens, welches von G. Gustavson¹⁾ erhalten und sehr sorgfältig untersucht wurde, kann man bis jetzt noch nicht für endgültig festgestellt halten. Keine von den vorgeschlagenen Strukturformeln:



ist imstande, alle die bis jetzt untersuchten Umwandlungen des Kohlenwasserstoffs zu erklären, ohne daß man tiefgreifende Umlagerungen annehmen muß; durch diese Fähigkeit zur Isomerisation des Vinyltrimethylens, wobei sich Derivate verschiedener cyclischer Systeme bilden, wird die Lösung der Frage über die Konstitution dieser Verbindung wesentlich erschwert. Auch die vor kurzem von Fecht²⁾ vorgeschlagene Formel (II) kann nicht als endgültige angenommen werden, besonders weil sie mit der Bildung der Hauptprodukte der Oxydation des Glykols: α - γ -Oxyglutarsäure und Bernsteinsäure, schwer zu vereinigen ist. Die folgende Untersuchung wurde angestellt, um neue Anhaltspunkte zu gewinnen, welche zur Charakteristik und Aufklärung der Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs dienen sollten. Es gelang, einige krystallinische Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zu erhalten, und zu beweisen, daß bei der Reduktion des Additionsproduktes von

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **54**, 97 [1896].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3884 [1907].