

nicht als Beweis für die Bildung des Indols im thierischen Organismus durch ungeformte Fermente angesehen werden, seitdem wir durch die älteren Versuche von Béchamp und die neueren von Tiegel wissen, dass die Keime der niedrigen Organismen nicht ausschliesslich im Pankreas, sondern auch im Muskel, in der Leber und anderen thierischen Geweben vorkommen und nichts steht der Annahme im Wege, dass die minimalen Quantitäten von Indol nicht im Darme, sondern wo anders gebildet werden.

81. H. Ritthausen: Ueber Vicin. Bestandtheil der Samen von *Vicia sativa*.

(Eingegangen am 20. Februar; verlesen in der Sitzung v. Herrn Oppenheim.)

Vor längerer Zeit bereits habe ich einige Mittheilungen über eine in den Wickensamen aufgefondene, in farblosen und glänzenden Nadelbüscheln krystallisirende stickstoffreiche Substanz gemacht¹⁾), nach welchen ich geneigt war, dieselbe für einen dem Asparagin ähnlichen Körper zu halten. Die folgenden vorläufigen Notizen werden jedoch darthun, dass diese vermutete Aehnlichkeit nicht existirt, die Substanz vielmehr ganz anderer Art und ihren Zersetzungprodukten nach ein eigenthümlicher Körper ist.

Aus der gefundenen Zusammensetzung war die empirische Formel $C_8 H_{16} N_3 O_6$ berechnet worden. Die mit sehr geringen Mengen Material früher angestellten wenigen Versuche geben zwar nur sehr ungenügende Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Natur des neuen Körpers, führten jedoch schon damals zu dem Schluss, dass eine Verwandtschaft mit dem Asparagin nicht wahrscheinlich sei. Bei Behandlung mit salpetriger Säure wurde zwar reichlich Stickgas entwickelt, aber keine Aepfelsäure oder eine davon sich ableitende Säure gebildet, es wurde keine krystallisirbare und in Wasser lösliche Kupferverbindung erhalten; beim Kochen mit Kalilauge erwies sich die Substanz als sehr beständig, entwickelte kein Ammoniak, schied sich vielmehr nach dem Erkalten und Neutralisiren der Lösung mit Säure unverändert wieder ab; Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. verwandelte die Krystallmasse in eine kleisterartige, in überschüssiger Säure beim Erwärmen sich ohne Gasentwickelung zu gelber Flüssigkeit lösende Materie, die beim Trocknen in gelinder Wärme einen amorphen, gelblichen, an den Rändern tief violettblau gefärbten Rückstand liess; rauchende Salpetersäure löste sie unter stürmischer Entwicklung farbloser Gase schon in der Kälte.

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie (N. F.) II, 336—338; VII, p. 374, und Ritthausen: die Eiweisskörper der Getreidearten etc. p. 168—169.

Durch die genannten Reactionen zur weitern Untersuchung angezeigt, habe ich, nachdem eine etwas grössere Menge der Substanz dargestellt worden ist, bis jetzt Folgendes ermitteln können.

1) Der Körper ist ebenso, wie beim Kochen mit Kalilauge sehr beständig beim Kochen mit concentrirter Barytlösung; nach 4 stündigem Sieden damit fand sich in der vorgelegten Salzsäure keine Spur Ammoniak oder eines ähnlichen Körpers, und aus der Lösung wurde der grösste Theil der angewandten Substanz nach Ausfällung des Ba mit CO_2 schön krystallisirend wieder gewonnen.

2) In verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in der Kälte leicht löslich, geben möglichst concentrirte Lösungen in Schwefelsäure nach einiger Zeit krystallinische, aus feinen Nadeln bestehende, kuglige Abscheidungen, oder verdünnt mit Weingeist gemischt, in einigen Stunden ein äusserst voluminoses Haufwerk sehr feiner Nadeln, im ersten Falle, über Schwefelsäure völlig getrocknet. 10.85 pCt., im letzteren Falle ebenso getrocknet, 10.99 pCt. Schwefelsäure und 15.12 pCt. N enthaltend. Die salzaure Lösung scheidet, mit Weingeist versetzt, allmälig glänzende, durchsichtige Blättchen und Nadeln ab, die 10.02 pCt. Cl enthalten. Beim Trocknen dieser Verbindungen bei 100° wurde zwar kein namhafter Gewichtsverlust beobachtet, die ursprüngliche Substanz jedoch theilweise oder auch vollständig verändert gefunden.

3) Die Lösungen in den genannten Säuren einige Zeit im Wasserbade erhitzt oder wenige Minuten hindurch gekocht, zeigen schwache Gasentwickelung, einen eigenthümlichen, faulendem Obst vergleichbaren Geruch, färben sich gelb und geben folgende bemerkenswerthe Reactionen.

- a) Barytwasser, im Ueberschuss zugefügt, erzeugt einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag;
- b) bei Zusatz geringer Mengen Eisenchlorid und Ammoniak färben sie sich tief blau; die entstandene schön blaue Lösung wird an der Luft allmälig gelb;
- c) die schwefelsaure Lösung reducirt Silbernitrat sofort, metallisches Silber abscheidend.

4) Versuche zur Isolirung des Zersetzungspunkts, das diese Reactionen hervorbringt, führten nach und nach zu dem Ergebniss, dass die Schwefelsäurelösung einige Zeit, etwa 20—30 Minuten im kochenden Wasserbade erhitzt, sich trübt und darnach beim Erkalten eine grössere Menge krystallinischer Substanz abscheidet, welche abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen, in geringster Menge angewandt jene Reactionen giebt (a indess nur deutlich, wenn die Mengen nicht zu klein genommen werden).

Als Zusammensetzung dieser krystallinischen Masse ergab die Analyse

C	27.70	pCt.
H	3.90	-
N	27.42	-
O	20.98	-
SO ₃	20.00	-

(N durch Verbrennen mit Natronkalk ohne Zusatz von Zucker bestimmt.)

Aus Wasser, in welchem sie beim Kochen ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisiert, wobei sie in deutlichen Krystallblättchen oder flachen, farblosen Prismen erhalten wird, gab sie die Zusammensetzung:

C	27.30	pCt.
H	4.00	-
N	28.86	-
O	19.33	-
SO ₃	20.51	-

(N durch Verbrennen mit Natronkalk unter Zuckerzusatz best.)

Trocknen bei 100° ändert weder das Gewicht noch die Natur dieser Substanz, für welche die Formel



berechnet werden kann. Versuche zur Aufklärung der Formel und der eigenthümlichen Zusammensetzung überhaupt führten bis jetzt zu keinem brauchbaren Ergebniss.

In Ammoniakgas wird die Substanz nach kurzer Zeit purpurfarbig und giebt dann mit Wasser eine ebensolche Lösung; bei längerem Verweilen in einer mit feuchtem Ammoniakgas angefüllten Atmosphäre geht die Farbe durch blau in bläulichgrau über; man erhält dann mit Wasser eine gelbliche Lösung, welche, mit Barytwasser zersetzt, beim Verdampfen einen hochgelben, pulvriegen, noch nicht näher untersuchten Körper ergiebt.

Bei Abscheidung der Schwefelsäure aus der unveränderten Substanz mittelst einer genau berechneten Menge Baryt entsteht eine farblose Lösung, die alle die oben angegebenen Reactionen besitzt, beim Verdampfen aber in der Wärme sowohl, wie bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure eine bräunliche, nicht krystallisirende, weiche Masse liefert, mit welcher keine einzige dieser Reactionen erhalten wird. Ammoniak oder ein ähnlicher flüchtiger Körper ist bei dieser Zersetzung nicht wahrzunehmen.

5) Ausser dem bezeichneten Zersetzungsprodukt entstehen bei der Einwirkung der Schwefelsäure unter Entwicklung kleiner Mengen Gas noch geringe Mengen einer flüchtigen Base und grössere Quantitäten eines syrhopösen nicht krystallisirenden Körpers, dessen Zusammensetzung

setzung und Eigenschaften, wie die der anderweiten Zersetzungprodukte aus Mangel an genügendem Material noch nicht festgestellt werden konnten.

6) Vicin, so nenne ich vorläufig den aus Wicken erhaltenen Körper, bildet in salzsaurer Lösung keine Verbindung mit Pt Cl₄, giebt aber mit Quecksilberoxyd eine in Wasser unlösliche Verbindung, die man z. B. erhält, wenn die Lösung in Salzsäure mit Quecksilberchlorid und einer entsprechenden Menge Kalilauge versetzt wird. Ich benutze gegenwärtig dies Verhalten, um grössere Mengen davon aus Wicken durch Extrahiren mit salzsaurem Wasser darzustellen, wobei die Ausbeute gegen das früher angewandte Verfahren beträchtlich grösser, fast doppelt so gross ist (3.2 Grm. p. K. Wickensamen).

Sind die hier mitgetheilten Thatsachen auch noch gänzlich unzureichend, um Anhaltspunkte zur Feststellung der chemischen Constitution des Vicins darzubieten, so ist doch eine gewisse Analogie, wenigstens bezüglich der Zersetzungprodukte mit Caffein nicht zu verkennen und die Aehnlichkeit des mit SO₃ erhaltenen Zersetzungprodukts mit einigen von der Harnsäure sich ableitenden Substanzen sehr gross.

Agriculturchem. Laboratorium der Universität Königsberg i. Pr.

82. Robert Schiff: Ueber die Aldehydadditionsprodukte.

(Erste Mittheilung.)

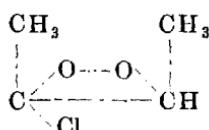
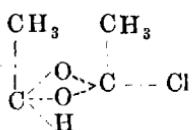
(Eingegangen am 23. Februar; verlesen in d. Sitzng von Hrn. Oppenheim.)

Constitution des Aldehyd-Chloracetyl.

Bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd beobachtete Wurtz¹⁾, neben anderen interessanten Produkten, das Auftreten eines Körpers von der empirischen Formel C₄H₇O₂Cl.

Später stellte Simpson²⁾ dieselbe Verbindung durch direkte Addition von Chloracetyl an Aldehyd dar, welche Reaction sehr glatt, fast quantitativ verläuft.

Würtz³⁾ glaubt die Constitution dieses Produkts durch eine der zwei Formeln



¹⁾ Liebig's Annal. 102, 94.

²⁾ Liebig's Annal. 109, 156.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 362.