

essanten Arbeiten des Hrn. Potilitzin über die Verdrängung der Halogene auf trockenem Wege sein würde.

Ich überzeugte mich schon, dass Brom auf  $H_4NCl$  in Lösung substituierend einwirkt. Vielleicht ist hierbei etwaige Bildung von Perbromiden von grossem Einfluss.

Durch die vorläufige Mittheilung möchte ich mir gern dieses Arbeitsfeld sichern.

Leiden, Universitätslaboratorium, 24. Oktober 1881.

#### 450. C. Binz und H. Schulz: Zur chemischen Theorie der Arsenwirkungen.

(Eingegangen am 31. Oktober.)

Unsere im Jahre 1879 veröffentlichte Theorie der Arsenwirkungen<sup>1)</sup>, die sich auf das chemische Verhalten der arsenigen Säure und der Arsensäure im Organismus, sowie bei dem Zusammentreffen mit organischer Materie ausserhalb desselben stützte, hat in neuerer Zeit von zwei Seiten her Angriffe erfahren, die zur Entgegnung nöthigen.

Es ist uns der Nachweis gelungen, dass aus Arsensäure im Organismus arsenige Säure und umgekehrt aus arseniger Säure Arsensäure wird. Dieser doppelte Vorgang vollzieht sich, wenn lebende Gewebe und das entsprechende Oxyd des Arsens zusammengerathen, er bedingt ein heftiges Hin- und Herschwingen von Sauerstoffatomen zwischen dem lebenden Protoplasma und dem Arsen, zu Ungunsten des ersteren. Das Protoplasma erleidet eine „Ansengung“, wie wir die durch die verstärkte Sauerstoffzu- und Abfuhr bedingte Veränderung, beziehentlich Zerstörung desselben genannt haben. Dieser Ansengung erliegen unter den gewöhnlichen Verhältnissen zumal die Zellen der drüsigen Organe, besonders die der Magendrüsen. Filehne<sup>2)</sup> kann sich nun das Zustandekommen der gewaltigen Zerstörungen in der Magenschleimhaut so nicht erklären, sondern hält vielmehr den ganzen Vorgang für einen „peptischen“. Er konnte nämlich durch Einführen von grossen Mengen gebrannter Magnesia mit Wasser in den Magen das Auftreten der für Arsenwirkung charakteristischen Zerstörungen unterdrücken. Dabei aber bedachte er nicht, dass durch das Uebermaass von Alkalität, unter welche die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2199 und Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 1879, Bd. XI, 200, und 1880, Bd. XIII, 256.

<sup>2)</sup> Virchow's Archiv f. pathol. Anatomie u. Physiologie 1881, Bd. 83.

Drüsenzellen bei dieser Methode gesetzt werden, die specifische Energie derselben beeinflusst werden musste. Wir haben nachgewiesen, dass lebenskräftiges und unverändertes Zellprotoplasma dazu gehört, arsenige Säure innerhalb einer bestimmten Zeit zu oxydiren.

Weiterhin wendet Filehne ein, dass die Vergiftungen mit dem, dem Arsen so nahestehenden Phosphor sich durch unsere Theorie gar nicht erklären liessen. Er sagt nämlich: „Ebenso, wie es in Wirklichkeit gleichgültig ist, ob Arsensäure oder arsenige Säure gereicht wird, müsste es gleichgültig sein, ob Phosphor als höhere oder niedere Oxydationsstufe oder als sauerstofffreier, gelber Phosphor gereicht wird. Aber die gleiche Menge Phosphor, welche in Gestalt des gelben Phosphors, noch so verdünnt gelöst, ein tödliches Gift ist, ist in Gestalt der Oxydationsstufen (bei einiger Verdünnung) ein unschuldiges Fiebertränken.“ Offenbar wusste Filehne nicht, dass, wie schon Gamgee nachgewiesen hat, die meta- und pyrophosphorsauren Salze giftig sind; und zweitens scheint es ihm völlig unbekannt zu sein, dass noch nie Jemand mit der dreibasischen Phosphorsäure irgend eine Verbindung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt hat, während die Verwendung der dreibasischen Arsensäure zum selben Zweck sattsam bekannt und im Brauche ist. Aus dem Vergleich der nicht oxydirenden Phosphorsäure mit der scharf, oxydirenden Arsensäure auf unserem Gebiet folgt somit das genaue Gegentheil von dem, was Filehne sonderbarer Weise daraus schliesst.

Den zweiten Einwand haben wir von Dogiel<sup>1)</sup> erfahren, der denselben auf eigene, angeblich den unsrigen nachgeahmte Versuche stützt. Es würde für dieses Blatt zu weitläufig werden, im Einzelnen die Unrichtigkeit der Versuchsmethode und demgemäss auch der Resultate und Schlüsse Dogiel's hier zu erörtern; wer sich dafür interessirt, findet das Nöthige in Dogiel's Arbeit, sowie in unserer dritten Abhandlung zur Theorie der Arsenwirkung (Archiv für exp. Pathologie und Pharmakologie 1881, Bd. XIV, 345). Nur soviel sei hier bemerkt:

1. Dogiel experimentirte mit dem Blut durch Arsen vergifteter Thiere. Nun haben wir bereits in unserer ersten Abhandlung angegeben, dass es nicht gelinge, durch Blut arsenige Säure höher zu oxydiren.

2. Analysirt er vollkommen falsch, indem er zur Dialyse des Arsenblutes eine „geringe“ Menge Wasser im Aussengefässe nimmt, während es ihm doch hätte bekannt sein sollen, dass man stets mit grossem Ueberschuss von Aussenwasser arbeiten muss, wenn man durch Dialyse dem zu untersuchenden Gemenge von organischer und

<sup>1)</sup> Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie. 1880, Bd. 24.

unorganischer Materie die Salze entziehen will, und endlich hat Dogiel sich kein einzigesmal die Mühe gemacht, in dem Dialysat durch Magnesiamischung die etwa vorhandene Arsensäure von der arsenigen Säure zu trennen, vielmehr immer sich nur darauf beschränkt, den Nachweis von Arsen mit dem Marsh'schen Apparat oder den von arseniger Säure mit Silbernitrat oder Schwefelwasserstoff zu führen. Dass in dem Dialysat Chloride enthalten sein mussten, die die Silberreaktion beeinträchtigen, scheint Dogiel einer näheren Berücksichtigung nicht für werth gehalten zu haben, dass er überhaupt je ernstlich nach Arsensäure gesucht habe (wir thaten das mit Hilfe der bekannten Reaktion der etwaigen Bildung von Silberarsenat) geht aus seiner Arbeit nirgends hervor. Ferner behauptet Dogiel, dass man durch Zusammenbringen von arseniger Säure mit Hühnereiweiss keine Oxydation der arsenigen Säure erzielen könne. Das haben wir längst dargethan und mitgetheilt. Ebenso wenig gelang es aber Dogiel auch, mit Hühnereiweiss Arsensäure zu reduciren und das ist einfach unrichtig, ebenso wie die Angabe, dass Eiweiss mit Arsensäurelösung gekocht eine Gallerte gebe. Wir erhielten bei eigens dabio angestellten Versuchen immer Gerinnung. Was aber das Nichtreduciren der Arsensäure durch Hühnereiweiss anbelangt, so haben wir diesen Punkt sorgfältig geprüft und daran das Studium des Verhaltens anderer Componenten des Organismus gegenüber der Arsensäure angeknüpft.

Es wurde allemal 1.0 g frisch bereiteter Arsensäure mit der organischen Materie und Wasser zusammen digerirt, dann dialysirt und aus dem Dialysat die Arsensäure ausgefällt. Dann wurde nach Abfiltriren des Tripelarsenats und Einengen des Filtrats die etwa vorhandene arsenige Säure durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass Eiweiss am schwächsten reducirt, wenn es unverändert mit Arsensäure digerirt wird; stärkere Reduktion tritt ein, wenn man das Eiweiss mit Arsensäure kocht. Ferner ergab sich, dass faules Fibrin stärker reducirt wie frisches, sowie endlich, dass frisches Leberprotoplasma ungleich stärker reducirt wie Hühnereiweiss. Grade für das Verhalten des Leberprotoplasma haben wir schon früher dargethan, dass dieses sehr kräftig oxydirend auf arsenige Säure einwirkt, dem entsprechend finden wir jetzt auch die ausgesprochene Fähigkeit desselben Materials, Arsensäure zu reduciren. Zur besseren Uebersicht des hier Mitgetheilten lassen wir eine Tabelle folgen, zu deren Erklärung folgendes diene:

Bei I wurde unverändertes Hühnereiweiss genommen, bei IIa und b dasselbe mit der Arsensäure Stunden lang gekocht. Der Verbrauch an Arsensäure ( $H_3AsO_4$ ) ist auf  $As_2O_5$  berechnet:

	$As_2 S_3$	$As_2 O_3$	Reducirte Arsensäure	
			$As_2 O_3$ absolut	in pCt.
I. Eiweiss . . . . .	0.009	0.007	0.008	<b>0.99</b>
IIa. Eiweiss . . . . .	0.039	0.031	0.036	<b>4.44</b>
IIb. Eiweiss . . . . .	0.023	0.018	0.021	<b>2.59</b>
III. Eiweiss . . . . .	0.036	0.029	0.034	<b>4.20</b>
IV. Fibrin faulig . . .	0.311	0.250	0.290	<b>35.81</b>
V. Fibrin faulig . . .	0.244	0.196	0.228	<b>28.15</b>
VI. Leber frisch . . .	0.218	0.175	0.204	<b>25.19</b>
VII. Leber frisch . . .	0.186	0.149	0.174	<b>21.49</b>

Bonn. Pharmakologisches Institut.

#### 451. A. Ladenburg: Zerlegung des Tropins.

##### II. Mittheilung.

(Eingegangen am 5. November.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass durch Anwendung der Hofmann'schen Methode das Dimethyltropin in Trimethylamin und in zwei stickstofffreie Körper von den Formeln  $C_7H_{10}O$  und  $C_7H_8$ , zerlegt werden kann. Da diese beiden Verbindungen hier nur in äusserst geringen Mengen auftreten und ihr Studium für die Constitution des Tropins von hervorragender Bedeutung ist, so habe ich nach andern Methoden zu ihrer Gewinnung gesucht. Diese wurden gefunden, einerseits in der Zerlegung des Monomethyltropidiniodürs, andererseits in der Zersetzung des Dimethyltropiniodürs. So habe ich ganz ansehnliche Mengen namentlich von der Verbindung  $C_7H_{10}O$  darstellen können.<sup>1)</sup> Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dies nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel  $C_7H_{10}O$  Tropilen und den Kohlenwasserstoff  $C_7H_8$  Tropiliden benenne.

Die Wirkung des Methylamin auf Tropilen wurde unter den mannigfachsten Verhältnissen studirt: es wurde sowohl trocknes gasförmiges Methylamin, als auch wässrige Lösungen dieser Base auf

<sup>1)</sup> Neuerdings habe ich noch ein drittes N-freies Zersetzungsprodukt des Tropins gefunden, das nur in sehr geringer Menge entsteht, bei etwa 205° siedet, dessen Formel ich aber noch nicht habe feststellen können.