

Von Cholesterin (Schmp.  $145^{\circ}$  C.) unterscheidet sich das Koprosterin besonders durch die Art des Krystallisirens, den Schmelzpunkt und durch die Richtung seiner Activität den polarisirten Strahlen gegenüber. Während das Cholesterin der Galle die Polarisationssebene nach links dreht, dreht das Koprosterin dieselbe nach rechts. Sein Benzoyl ester schmilzt ebenfalls bedeutend niedriger als das Cholesterylbenzoat (Schmp.  $150 - 151^{\circ}$ ). Die charakteristischen Farbenreactionen des Chlosterins giebt das Koprosterin auch, obwohl mit geringen Abweichungen. Seine chemischen Beziehungen zum Cholesterin dürfen nicht discutirt werden, ehe die Verschiedenheit der Zusammensetzung beider Körper durch die Untersuchung mehrerer Derivate des Koprosterins bestätigt wird. Dies sowie die Frage, ob der Körper ein Gallenbestandtheil ist oder etwa im Cholesterin der Galle seine Muttersubstanz hat, oder aber vielleicht nicht mit der Galle, sondern in den weiteren Darmabschnitten entleert wird, ist den weiteren Forschungen vorbehalten. Wir möchten hier nur noch bemerken — was eine gewisse Richtung unseren Vermuthungen giebt — dass wir in den Faeces neben dem Koprosterin die charakteristischen Krystalle des Cholesterins niemals beobachtet haben.

Heidelberg, Pharmakol. Institut.

# 86. Euthyme und Boris Klimenko: Ueber die Reaction der unterchlorigen Säure mit Chlorkobalt und Chlormangan.

(Eingegangen am 24. Februar.)

Ballard<sup>1)</sup> beobachtete bei eingehender Untersuchung der Reaction von unterchloriger Säure mit verschiedenen Chlormetallen, unter Einwirkung dieser Säure auf  $\text{COCl}_2$  und  $\text{MnCl}_2$ , bei fortwährender Ausscheidung von Chlor das sich bildende Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd. Diese Reaction wiederholend, hatten wir zum Zweck, dieselbe näher kennen zu lernen, weshalb wir zuerst quantitative Bestimmungen der sich ausscheidenden Substanzen bei Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlormetallen anstellten und bestimmte Quantitäten von Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd, sowie auch ein gewisses sich ausscheidendes Chlorquantum erhielten.<sup>2)</sup>

In Anbetracht der Zahlengrößen-Permanenz, die sich bei diesen Bestimmungen herausstellte, beschäftigten wir uns ferner damit, die Abhängigkeit dieser Größen von vermehrten oder verminderten Mengen der hierzu genommenen Substanzen näher kennen zu lernen, wo-

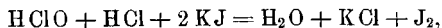
<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 57, 225.

<sup>2)</sup> Journ. der russ. phys.-chem. Ges. zu St. Petersburg. 27 (1) S. 189.

bei wir die Reaction wie gewöhnlich verlaufen liessen, d. h. in Wasserlösung und bei gewöhnlicher Temperatur.

Es stellte sich heraus, dass bei Abänderung der relativen Mengen von unterchloriger Säure und Chlormetallen sich die erhaltenen Mengen von Kobaltsesquioxyd und Manganperoxyd ungleich verändern. So war bei der Reaction von unterchloriger Säure mit Chlorkobalt, bei Vermehrung des Chlormetalls, die relative Menge des erhaltenen Kobaltsesquioxys grösser, als bei Vermehrung der unterchlorigen Säure, wogegen beim Mangan das Gegentheil beobachtet wurde. Die relativen Mengen der sich ergebenden Manganperoxyde waren bei der Reaction des Chlormangans mit unterchloriger Säure bei Vermehrung der unterchlorigen Säure grösser als bei Vermehrung des Chlormetalls. Um nun die Abhängigkeit der Grössen der sich ergebenden Substanzen bei Reaction von unterchloriger Säure mit Chlormetallen bei Vermehrung oder Verminderung der relativen Menge der hierzu genommenen Körper zu bestimmen, wurden verschiedene Mengen unterchlorige Säure auf ein und dieselbe Menge Chlormetall und verschiedene Mengen Chlormetall auf ein und dieselbe Menge unterchlorige Säure genommen. Zu diesen Bestimmungen wurde Säure bestimmter Concentration angewandt <sup>1)</sup> und eine genau bestimmte Menge Cubikcentimeter dieser Säure aus der Bürette in eine Normallösung von Chlormetall, die sich in einem Erlenmeyer'schen Kolben befand, und ebenfalls eine bestimmte Menge Cubikcentimeter hatte, zugegossen, wobei hierzu eine solche, vorher für jede einzelne Bestimmung berechnete Menge

<sup>1)</sup> Die unterchlorige Säure zu diesen Bestimmungen wurde durch Einwirkung eines Ueberschusses an Quecksilberoxyd auf Chlorwasser bereitet. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit (eine Nacht) über dem Quecksilberoxyd gestanden, schieden wir die Säure vom Niederschlage ab und destillirten dieselbe in drei Portionen (der erstere, kleinere Theil des Destillats wurde nicht gesammelt). Der bekannten Methode folgend, nach welcher unterchlorige Säure, mit verdünnter Salzsäure vermengt, Jod ausscheidet nach der Gleichung



bestimmten wir die Concentration der unterchlorigen Säure durch Jodkalium und  $\frac{1}{10}$  Normallösung von Natrium-Hyposulfit. Bei diesem Vorgang wurde folgende Beobachtung gemacht. Wenn man, statt erst unterchlorige Säure mit Salzsäure zu vermengen, anders verfährt, d. h. auf Jodkalium nur mit unterchloriger Säure, ohne Salzsäure, einwirkt, so scheidet sich Jod aus, jedoch gegen den vorhergehenden Fall genau ein Atom Jod auf ein Molekül unterchloriger Säure, und die zweite Hälfte erst dann, wenn man ein wenig verdünnte Salzsäure hinzufügt. Es wurden viele Bestimmungen <sup>2)</sup> mit unterchloriger Säure und Jodkalium, von gewisser Concentration, gemacht, die uns alle zu diesem Schluss führten.

<sup>2)</sup> Siehe Journal der russ. physic.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg. Bd. 27 (1), 249.

von Cubikcentimeter unterchloriger Säure, der Concentration entsprechend, genommen wurde, dass das Verhältniss der Quantitäten von Metall und Säure ein permanentes blieb.

Nach Verlauf einiger Zeit, als die Fällung beendet war, wurden die Niederschläge des Kobaltsesquioxys und Manganperoxyds in gewogene Gooch'sche Tiegel gesammelt, bei 100° getrocknet und bis zum constanten Gewicht gewogen.

Es wurden hierauf 5 Bestimmungen für Kobalt und 4 für Mangan gemacht <sup>1)</sup>).

### I. Kobalt.

Der Durchschnitt der auf die Einheit zurückgeführten Zahlen aller dieser 5 Bestimmungen ergibt folgende relative Mengen von Kobaltsesquioxyd, die sich bei Abänderung der relativen Menge von unterchloriger Säure und Chlorkalk herausstellen:

Relative Mengen des angewandten CoCl <sub>2</sub> u. HClO		Relative Mengen des sich ergebenden Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	2	1.—
2	3	1.15
2	4	1.12
3	2	1.80
4	2	2.22

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorkobalt die Mengen des sich bildenden Kobaltoxyds in einer gewissen Abhängigkeit zu der vermehrten oder verminderten relativen Menge der zugesetzten unterchlorigen Säure, sowie auch zu Chlorkobalt stehen, jedoch ist dies nicht immer gleich: bei Vermehrung der unterchlorigen Säure auf ein und dieselbe Menge Chlorkobalt ist die Menge des sich bildenden Kobaltoxyds geringer, als bei Vermehrung des Chlorkobalts auf ein und dieselbe ursprüngliche Menge unterchloriger Säure, und zweitens wird bei einer relativ grossen Menge unterchloriger Säure erst dann mehr Kobaltoxyd erzielt, wenn das Verhältniss der Mengen CoCl<sub>2</sub> und HClO dem entspricht, welches durch die Gleichung zur Bildung von Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedingt ist, d. h. gleich 2 : 3 ist.

### II. Mangan.

Der Durchschnitt der auf die Einheit zurückgeführten Zahlen aller dieser 4 Bestimmungen ergibt folgende relativen Mengen von Manganperoxyd, die sich bei Abänderung der relativen Mengen von unterchloriger Säure und Chlormangan herausstellen:

---

<sup>1)</sup> Siehe Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft zu St. Petersburg. Band 27 (1), 189.

Relative Mengen des angewandten $\text{MnCl}_2$ u. $\text{HClO}$		Relative Mengen des sich ergebenden $\text{MnO}_2$
2	2	1.0
2	3	1.44
2	4	2.02
3	2	1.05
4	2	1.10

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass die sich bildenden Mengen von Manganperoxyd, bei der Reaction mit unterchloriger Säure, von den relativen Mengen unterchloriger Säure und Chlormangan abhängen; jedoch ist diese Abhängigkeit der, welche bei Kobalt beobachtet ist, gerade entgegengesetzt, nämlich: bei Vermehrung der Menge von unterchloriger Säure auf ein und dieselbe Menge Chlormangan ist die Menge des sich bildenden Manganperoxyds grösser, als bei Vermehrung des Chlormangans auf ein und dieselbe ursprüngliche Menge von unterchloriger Säure, und zweitens wird dann erst bei relativ grösserer Menge unterchloriger Säure mehr Manganperoxyd erzielt, wenn das Verhältniss der Mengen von  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{HClO}$  dem entspricht, welches durch die Gleichung zur Bildung von  $\text{MnO}_2$  bedingt wird d. h. gleich 1 : 2 ist.

Odessa. Neu-Russ. Universität.

### 87. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber die Alkaloide der Granatwurzelsrinde.

[V. Mittheilung<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 24. Februar.)

Wir berichten hier in Kürze über unsere weiteren Untersuchungen über die Derivate des Granatanins, welche, wie wir glauben, uns jetzt zur Aufstellung der Constitutionsformeln dieser Körper ermächtigen. Um weitere Stützen für dieselben zu finden, haben wir auch einige Versuche in der Tropinreihe gemacht und dieselbe dadurch vervollständigt, dass wir auch das dem Tropin entsprechende Keton dargestellt haben. Das Nähere über diese Versuche ist in der folgenden Abhandlung enthalten.

Wir wollen vorgreifend hier gleich bemerken, dass die Granatwurzelsalkaloide als Kernhomologe der Tropinbasen aufzufassen sind. Wenn man zur Deutung ihrer Constitution das folgende Schema zu Grunde legt:

<sup>1)</sup> Siehe die früheren Mittheilungen: diese Berichte 25, 1601; 26, 156 und 2738; 27, 2850.