

wenig oder viel Atroscin enthält, vorausgesetzt, dass die bezügliche Ablenkung nur von dem Hyoscin- und Atroscingehalt des Präparats bedingt ist. Die erzielten Versuchsergebnisse machen es mindestens sehr wahrscheinlich, dass das Hyoscinbromhydrat, mag es nun diesen Namen oder die unberechtigte Bezeichnung »Scopolaminbromhydrat« tragen, dann am günstigsten wirkt, wenn es am meisten Atroscin enthält und demgemäss das geringste Drehungsvermögen zeigt.

Wusste E. Schmidt schon 1894, wie er jetzt behauptet, dass das käufliche »Scopolaminbromhydrat« ein wechselndes Gemisch von Salzen mit verschiedenem Drehungsvermögen war, so erscheint es mir unbegreiflich, dass er unter solchen Verhältnissen seinen Antrag betr. die Abänderung des Namens Hyoscin in Scopolamin in der deutschen Pharmakopöe nicht sofort zurückzog, zumal als das Präparat unter dem alten Namen Hyoscinbromhydrat damals noch von vorzüglicher Beschaffenheit im Handel anzutreffen war. Schmidt behauptet bekanntlich, er habe das »Scopolamin« entdeckt; er scheint darauf gehofft zu haben, dass wenn sich die Pharmakopöecommission entschliesst, seinen Antrag anzunehmen, dass dann seine Behauptung einen legalen Hintergrund hat. Allein durch den Umstand, dass in dem betreffenden Nachtrage zur deutschen Pharmakopöe 1895 auf Veranlassung von Schmidt in dem Artikel »Hyoscin hydrobromicum« nur die Kopfschrift eine Aenderung in »Scopolamin hydrobromicum« erhielt, während die Beschreibung, von zwei unwesentlichen Ergänzungen abgesehen, durchaus beibehalten wurde, dürfte diese »Entdeckung« schon genügend charakterisirt sein. Um weiteren irrthümlichen Vorstellungen über diesen Gegenstand vorzubeugen, wird man daher in erster Linie den Namen »Scopolamin« in der Literatur zu streichen haben.

317. Rudolph Cohn: Ueber die Abspaltung eines Pyridinderivates aus Eiweiss durch Kochen mit Salzsäure.

[Aus dem Laboratorium für Pharmakologie und med. Chemie zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. Juni.)

Bei Eiweisspaltungsversuchen, die in der Art vorgenommen wurden, dass Casein mit der 3fachen Menge einer concentrirten rauchenden Salzsäure (spec. Gew. 1.19) ohne weiteren Zusatz 5 Stunden lang gekocht wurde, und über die genauer in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet wird, gelang es mir, neben den bekannten Spaltungsproducten (Tyrosin, Leucin, geringe Mengen Asparaginsäure und Glutaminsäure, Koblensäure, Ammoniak) einen jodoformgebenden Körper, grosse Mengen einer öligen Säure, mit deren Untersuchung ich

noch beschäftigt bin, und einen krystallinischen Körper zu gewinnen, über den ich in Folgendem eine kurze Mittheilung mir zu machen erlaube. Die Substanz ist nur in verhältnissmässig geringer Menge darstellbar. Aus 1000 g Casein konnte ich im Maximum nur 6 g an unreiner Substanz gewinnen; allerdings sind noch etwas grössere Mengen davon vorhanden, sie lassen sich aber aus Lösungen, die gleichzeitig viel Leucin enthalten, nur schwer isoliren. Am besten eignet sich zu ihrer Darstellung der folgende Weg: 1000 g Casein werden mit 3 L. reiner concentrirter rauchender Salzsäure 5 Stunden gekocht, die aus dem im Casein enthaltenen Fett abgespaltene Fettsäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der grösste Theil der Salzsäure durch mehrmals wiederholtes Abdampfen auf dem Wasserbade und immer erneuten Wasserzusatz verjagt, der dickliche, schwarzgefärbte Rückstand in etwa 6 L. Wasser gelöst, die darin enthaltene Salzsäure durch Schütteln mit Kupferoxydulschlamm entfernt, aus dem blauen Filtrat das gelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das fast farblose Filtrat fractionirt eingedampft. Nachdem so der grösste Theil des Tyrosins und Leucins entfernt war, blieb zuletzt eine dickliche Mutterlauge übrig, die mit dem 6fachen Volum Alkohol verrührt wurde. Nach dem Absetzen der dadurch ausgefällten, oben erwähnten öligen Säuren wurde die alkoholische Mutterlauge abdestillirt, der Rückstand nochmals mit viel Alkohol gekocht, worin er sich ganz löst, nach dem Abkühlen von dem ausgeschiedenen Leucin abfiltrirt, das Filtrat wieder bis zur fast völligen Verjagung des Alkohols abgedampft und der Rückstand mit der 2—3fachen Menge Wasser versetzt. Die nöthige Wassermenge muss jedesmal vorsichtig ausprobiert werden, da sowohl bei zu wenig, wie bei zu viel Wasser ein erheblicher Antheil der Substanz in Lösung bleiben kann. Ist der Wasserzusatz richtig getroffen, so schwimmt nach einigen Stunden auf der Lösung ein dünner Krystallbrei, der aus langen Nadeln besteht. Er wird abfiltrirt und kann jetzt ohne bedeutende Verluste mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. So erhält man zunächst aus 1000 g Casein etwa 3—4 g der Substanz. Ein zweiter Antheil derselben war den auskrystallisirten Leucinfractionen beigemischt und liess sich auf folgende Weise gewinnen: Das gesammte Leucin wird 2 Mal mit je $1\frac{1}{2}$ L. 96 procentigen Alkohols ausgekocht, die vereinigten Filtrate abkühlen gelassen, von dem ausgeschiedenen Leucin nach 24 Stunden abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand wie oben vorsichtig mit Wasser versetzt. Es scheiden sich dann etwa 2—3 g der Nadeln aus. Mehr wie 6 g der noch unreinen Substanz konnte ich aus 1 Kilo Casein nicht darstellen; es scheiden sich zwar in einigen Mutterlaugen noch geringe Mengen aus, sie sind jedoch schwer zu isoliren. Jedenfalls dürfte aber wohl mehr wie 1 pCt. im Ganzen aus dem Casein nicht abgespalten sein.

Die Substanz zeigte folgende Eigenschaften: In Wasser ist sie sehr schwer löslich, beim Kochen löst sie sich zwar in sehr viel Wasser allmählich auf, scheidet sich aber dann nur sehr unvollkommen wieder aus, sodass man dabei mit grossen Verlusten arbeitet. Sie krystallisirt daraus nach dem Entfärben mit Thierkohle in über 1 cm langen, fächerförmig gruppirten Nadeln, die unter dem Mikroskop aus- sahen, als ob sie aus dünnen Fasern wie ein Tau zusammenge- flochten waren; ausserdem zeigten sie bambusrohrähnliche Segmen- tirungen. In Aether sind sie unlöslich. Am zweckmässigsten erwies es sich, sie aus kochendem 96 procentigem Alkohol umzukrystallisiren. Sie lösen sich darin verhältnissmässig leicht und scheiden sich beim Abkühlen ohne zu grosse Verluste in farblosen, feinen, etwa 1 cm langen Nadelbüscheln wieder aus, die unter dem Mikroskop fächer- oder garbenförmig gruppirt sind. Sie schmelzen bei 295° und subli- miren mit einer ganz ungewöhnlichen Leichtigkeit. Im Reagensglas vorsichtig erhitzt, sublimirt die Substanz unzersetzt explosionsartig und erfüllt als dicke Haut, welche noch durch einen Stiel pilzartig mit dem nicht sublimirten Rest zusammenhängt, das ganze Lumen des Glases. Selbst im Platinlöffel erhält man ein Sublimat, das den ganzen Löffel ausfüllt. Bei sehr schnellem Erhitzen tritt theilweise Zersetzung ein, es entwickeln sich sauer reagirende Dämpfe, die blau- säureähnlich riechen. Die Substanz ist stickstoffhaltig, von neutraler Reac- tion und zeigt ganz indifferente Eigenschaften. Weder in Säuren noch in Alkalien löst sie sich, selbst beim Erhitzen anscheinend nur in so- weit, als sie sich in derselben Menge Wassers lösen würde. Beim Erkalten scheidet sie sich unverändert wieder aus. In heisser concen- trirter Salpetersäure löst sie sich und wird beim Abdampfen unver- ändert wiedergewonnen. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung in der Kälte leicht gelöst, selbst Erhitzen mit ihr gegen 100° verträgt sie; nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt sie unverändert wieder aus. Salze der Substanz liessen sich nicht darstellen.

Zu den Analysen wurde sie zunächst mehrmals, wenn nöthig unter Entfärbung mit Thierkohle, aus kochendem 96 procentigen Alkohol umkrystallisirt; sie bildete verfilzte, blendendweisse Nadeln, die bei 296° schmolzen. Krystallwasser enthielt sie nicht; bei 105° getrocknet nahm sie nicht an Gewicht ab.

Analyse: Ber. für C_5H_7NO .

Procente: C 61.9, H 7.2, N 14.4.

Gef. " " 62.1, " 7.4, " 14.1.

Ich kann jedoch nicht verschweigen, dass ich bei einer Reihe von Analysen, die ich zur Sicherstellung der Formel noch machte, stets zu viel Wasserstoff fand, während Kohlenstoff und Stickstoff stimmten. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

Gef. Procente: C 62.4, 62.3, H 9.6, 9.1.

Ich krystallisirte die Substanz noch mehrmals um und erhielt dann folgende Werthe:

Gef. Procente: C 62.6, H 9.5, N 13.8, 14.5.

In der Annahme, dass der Substanz immer noch etwas Leucin anhaften könnte, das sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol durch das Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nicht entfernen liess, benutzte ich ihre Eigenschaft, von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen zu werden, zu ihrer Reinigung und absolut sicheren Trennung von Leucin, das als in Wasser leicht lösliches schwefelsaures Salz nach dem Verdünnen der Schwefelsäure mit Wasser in Lösung bleiben musste. Ich löste also den Körper in nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf, es trat nur ganz schwache Gelbfärbung ein, filtrirte klar durch Glaswolle und goss die Lösung in etwa die 5fache Menge Wasser. Die Substanz schied sich sofort aus und wurde nach dem Abkühlen, Abfiltriren und gründlichen Auswaschen mit Wasser 2 Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolz bei 295°. Auch ihre Analyse ergab zu hohen Wasserstoff-Gehalt.

Gef. Procente: C 62.0, H 8.5.

Worauf die grossen Schwankungen im Wasserstoffgehalt beruhen, vermag ich nicht zu sagen, ich beabsichtige, wenn mir mehr Substanz zu Gebote steht, die Analysen nochmals zu wiederholen; bis dahin möchte ich die Formel C_5H_7NO für die wahrscheinlichste halten. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz nach der Beckmann'schen Siedemethode führte zu keinem Resultate, weil sich bei ihrer Ausführung zeigte, dass die Substanz in ganz absolutem Alkohol merkwürdigerweise sehr schwer löslich war. In dem ersten Versuche ging von dem angewandten halben Gramm trotz stundenlangen Siedens überhaupt nur ein kleiner Theil in Lösung, in einem zweiten dauerte es 3 Stunden, bis sich 0.192 g in 32.3 g absolutem Alkohol gelöst hatten, und es trat keine ganz constante Siedepunkterhöhung ein.

Der geringe Wasserstoffgehalt im Verhältniss zum hohen Kohlenstoffgehalt und die grosse Widerstandsfähigkeit der Substanz weisen darauf hin, dass wir es hier mit einem ringförmig constituirten Körper zu thun haben, und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, das unveränderte Ausfallen aus ihr beim Verdünnen mit Wasser machten es wahrscheinlich, dass der Stickstoff nicht in der Seitenkette, etwa als Amidogruppe, sondern im Kern enthalten sei, und legte so die Vermuthung nahe, dass hier ein Pyridinderivat vorliege. Zur sicheren Entscheidung dieser Frage glühte ich 1 g der fast reinen Substanz im Wasserstoffstrom mit Zinkstaub und fing das Destillat unter starker Eiskühlung auf. Ich erhielt dabei ca. 2 Tropfen reines Pyridin, wodurch die Frage nach der Constitution des Körpers mit einem Schlage beantwortet war. Nehmen wir bis auf Weiteres die von mir berechnete Formel C_5H_7NO als die richtige an, so hätten wir in diesem Spaltungs-

product des Eiweisses ein Dihydrooxypyridin vor uns. Es ist damit zum ersten Male der Nachweis geliefert, dass in die Constitution des Eiweissmoleküls auch der Pyridinring eintritt. Auf die wichtige theoretische Bedeutung dieses Nachweises, z. B. mit Bezug auf die Bildung der meisten Alkaloide, die ja zum grössten Theile Pyridinderivate sind, aus Eiweiss, bedarf es hier wohl nur eines Hinweises.

318. O. Lohse: Versuche der Combination von Benzophenonchlorid mit Benzol und Toluol und über Tetraphenyläthylen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit theilt Hr. K. Weisse mit¹⁾, dass sich durch Aluminiumchloridsynthesen das Triphenylcarbinolchlorid $(C_6H_5)_3CCl$ mit Benzol, Toluol oder Anisol nicht zu höheren Molekülen kombiniren lässt, die nach dem Typus Tetraphenylmethan aufgebaut wären.

Wie ich fand, giebt das Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$, welches man bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Benzol oder Toluol behandelt, ebenfalls keine Methanderivate, in denen vier grössere Gruppen für den Wasserstoff des Methans eingetreten wären, sondern es lassen sich in den Endproducten nur Triphenylmethan, Triphenylcarbinol u. s. w. nachweisen²⁾. Kekulé und Franchimont haben seiner Zeit³⁾ diese Reaction untersucht, sind aber, soweit mir bekannt ist, zu keinen Veröffentlichungen über dieselbe geschritten.

Wendet man an Stelle von Aluminiumchlorid Zinkstaub zur Synthese an, so erhält man zwar complicirtere Moleküle, dieselben tragen aber den Typus Tetraphenyläthylen und entstehen aus zwei Molekülen Benzophenonchlorid, indem sich Benzol und Toluol an der Reaction nicht betheiligen.

Man trägt in ein Gemisch von Benzophenonchlorid und einem grossen Ueberschusse von Toluol Zinkstaub in kleinen Portionen ein, solange noch Erwärmung stattfindet. Hierauf filtrirt man das Toluol ab, kocht den Zinkstaub zuerst mit Benzol, dann mit Aether aus und stellt die drei Lösungen zur Krystallisation auf. Es krystallisiren nach geeigneter Abdunstung der Lösungsmittel bald weisse Flocken in Mengen aus, die vereinigt werden und sich in drei Körper trennen lassen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1402.

²⁾ s. Dissertation Greifswald.

³⁾ Diese Berichte 5, 2, 906.