

Je 0.41 g der beiden Diketone wurden in je 10 ccm Eisessig gelöst und mit je 13.8 g einer 2 pCt. Brom enthaltenden Eisessiglösung (ber. Menge) versetzt. Nach Verlauf einer Stunde wurden die aus den Lösungen auskrystallisirten Bromide gleichzeitig abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

Es wurden 0.502 g bzw. 0.51 g Dibromid erhalten. Beide Proben zeigten denselben Schmelzpunkt, der sich auch nicht änderte, als zur Schmelzpunktsbestimmung ein Gemisch der beiden Substanzen in Anwendung kam. Es entsteht daher aus *cis*- und *trans*-Dibenzoyläthylen ein und dasselbe *r*-Dibromid,  $C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ .

### 32. Leo Langstein: Der Befund von Chitosamin und einer Kohlehydratsäure unter den Spaltungsproducten des Serumalbumins.

[Aus dem physiologisch-chemischen Institut zu Strassburg.]

(Eingegangen am 6. Januar 1902.)

Seitdem es Friedrich Müller als Erstem gelungen ist, die Kohlehydratgruppe des Sputummucins als Chitosamin zu identificiren, konnte der gleiche Befund an einer grösseren Reihe von mucin- und mucoid-artigen Stoffen, wie auch an einigen echten Eiweisskörpern, wie Eialbumin und Eiglobulin, festgestellt werden. Auch das Albumin aus Eigelb erwies sich auf Grund der letzten, von Neuberg<sup>1)</sup> ausgeführten Untersuchung als ein Eiweissstoff, der Chitosamin in seinem Molekül enthält. Friedrich Müller hat seinerzeit dem Gedanken Ausdruck gegeben, dass möglicherweise nur solche Eiweisskörper dieses amidirte Kohlehydrat in ihrem Molekül enthalten, die ein typisches Secretionsproduct von Zellen darstellen. Unter diesem Gesichtspunkte erschien es von principieller Wichtigkeit, dass es mir gelungen ist, aus nach der Methode von Gürbel-Pemsel krystallisirtem Serumalbumin Chitosamin abzuspalten. Da ich an anderem Orte<sup>2)</sup> ausführlich die Methode meiner Darstellung geschildert habe, mögen hier wenige Worte darüber genügen.

Serumalbumin wurde einer möglichst intensiven Alkalispaltung unterworfen und der durch darauf folgende Alkoholfällung gewonnene Niederschlag, der sich wie ein Gemenge von Albumosen resp. Peptonen verhielt, ungefähr eine Stunde mit 5-procentiger Schwefelsäure gespalten. Die das nun abgespaltene Kohlehydrat ent-

<sup>1)</sup> Neuberg, diese Berichte 34, 416 [1901].

<sup>2)</sup> Langstein, Hofmeister's Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 1, 259 [1901].

haltende Flüssigkeit wurde nach Baumann-Schotten benzoylirt und durch Umkrystallisiren des Benzoylproductes ein mikrokrySTALLINISCHES Präparat gewonnen, dessen Analyse folgende Werthe ergab:

0.183 g Sbst.: 0.469 g CO<sub>2</sub>, 0.0789 g H<sub>2</sub>O. — 0.134 g Sbst.: 2.46 ccm N (16°, 758 mm).

Chitosaminpentabenzoat. Ber. C 70.38, H 4.72, N 2.00.  
Gef. » 69.98<sup>1)</sup>, » 4.79, » 2.14.

Wenn ich auch aus Mangel an Ausgangsmaterial das reine Kohlehydrat nicht isoliren konnte, kann es meines Erachtens nach diesem Befund doch nicht zweifelhaft sein, dass das Chitosamin am Aufbau des Serumalbumins theilhaftig ist.

Ich habe seinerzeit berichtet, dass es mir durch kurzdauernde Spaltung mit ganz verdünnter Salzsäure des durch die vorerwähnte Kali-Alkohol-Behandlung gewonnenen Syrups gelungen ist, eine die Reaction nach Molisch in grosser Intensität gebende Säure abzuspalten, die ein in Wasser schwer lösliches Baryumsalz gab, Fehling'sche Lösung nicht, hingegen ammoniakalische Silberlösung kräftig reducirte. Ich habe diese Säure, deren Unvermögen, Osazone zu bilden, ich hervorheben möchte, auch durch lange währende, peptische Spaltung von Blutproteiden erhalten. Aus dem Gemenge der Verdauungsproducte konnte ich sie durch Ausfällung mit Bleiessig in neutraler Lösung isoliren. Um sie in analysenfähige Form überzuführen, habe ich zuerst ihr Calciumsalz dargestellt und dieses durch Kaliumcarbonat in das Kaliumsalz übergeführt. Bei der Veresterung desselben mit Kalilauge und Benzoylchlorid (Kalilauge erwies sich mir in sämmtlichen Versuchen zu diesem Zwecke viel verwendbarer als Natronlauge) erhielt ich ein in alkalischer Lösung ausfallendes Benzoylproduct, das in heissem Alkohol leicht löslich war und beim Erkalten allmählich ausfiel. Nach sechsmaligem Lösen in Alkohol bei ganz langsamem Ausfallen krystallisirte das Benzoylproduct in schönen, gelblichen Krystallkugeln mit strahligem Gefüge. Diese verkohlten, bevor sie schmolzen. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

0.206 g Sbst.: 0.44<sup>5)</sup> g CO<sub>2</sub>, 0.097 g H<sub>2</sub>O. — 0.158 g Sbst.: 3.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.293 g Sbst.: 0.0175 g Asche.

Daraus berechnet:

C 58.17, H 5.24, N 2.45, Asche 5.99.

Da der Aschengehalt dieses Productes ungefähr 6 pCt. betrug, sich ziemlich constant erwies und fast nur aus Kalium bestand, be-

<sup>5)</sup> Der niedrigere Kohlenstoffgehalt war vielleicht durch eine Beimengung von Chitosamintetabenzoat veranlasst.

steht die grosse Wahrscheinlichkeit, dass das Kaliumsalz einer benzoylirten Kohlehydratsäure<sup>1)</sup> vorlag.

Erinnern möchte ich bei dieser Gelegenheit an die Verwandtschaft dieser Substanz mit dem von Leathes<sup>2)</sup> in Schmiedeberg's Laboratorium aus Ovarialcolloid abgespaltenen Kohlehydrat, das sich wie ein reducirtes Chondrosin resp. Dihexosamin verhielt. Zum Unterschied reducirt meine Substanz jedoch nicht Fehling'sche Lösung; auch gelang es mir bisher nicht, weder vor noch nach Säurespaltung Osazon aus ihr darzustellen. Welche Beziehung diese amidirte Kohlehydratsäure zum Chitosamin besitzt hoffe ich, mit Hülfe der neuesten, von Neuberg und Wolff<sup>3)</sup> angegebenen, erwünschten Methodik zum Nachweis des Chitosamins, welche in der Oxydation dieser Amino-hexose zur Norisozuckersäure besteht, bald erbringen zu können.

### 33. Edgar Wedekind:

#### Ueber einige cyclische quartäre Ammoniumsalze.

[Siebente Mittheilung <sup>4)</sup> über das fünfwerthige Stickstoffatom.]

(Eingegangen am 4. Januar 1902.)

Die nachstehend beschriebenen Versuche hatten den Zweck, zu ermitteln, ob cyclische Tertiärbasen durch Umwandlung in quartäre<sup>5)</sup> Salze stets identische Producte liefern, wenn die beiden letzten Radicale in verschiedener Reihenfolge eingeführt werden, oder nicht.

In dieser Richtung liegen schon einige Beobachtungen in der Piperidinreihe vor; so hat Menschutkin <sup>6)</sup> einerseits Aethylpiperidin und Jodallyl, und andererseits Allylpiperidin mit Jodäthyl combinirt. Durch Ueberführung in die Chloroplatinate wurden identische Octaëder erhalten. In ähnlicher Weise fand C. de Brereton

<sup>1)</sup> Die Kohlehydratsäure lässt sich auch dadurch in analysenfähige Form überführen, dass man durch Kochen mit Kupfercarbonat das Kupfersalz darstellt, das durch Füllen mit Alkohol bei schwach alkalischer Reaction als graublau Masse erhalten wird. Doch ist dies Verfahren mit viel grösseren Verlusten verknüpft als das der Benzoylirung.

<sup>2)</sup> Leathes, Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 43, 1900.

<sup>3)</sup> C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 34, 3840 [1901].

<sup>4)</sup> Frühere Mittheilungen siehe diese Berichte 32, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; 34, 3986 ff. [1901]; vergl. auch Ann. d. Chem. 318, 90 ff. [1901].

<sup>5)</sup> Ich schliesse mich durch diesen Wortgebrauch dem durchaus logischen Vorgehen von Nietzki und von Kehrman an (vergl. diese Berichte 34, 4170); in der Geologie spricht man ja auch von »Tertiär- und Quartär«-Zeit.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 28, 1398 ff. [1895] und Zeitschr. f. physik. Chemie 17, 227.