

Menge einer Bromcyanlösung, die wie folgt hergestellt wird: 2 g Natriumbromid oder 2,4 g Kaliumbromid, 1,5 g Natriumbromat und 1,5 g Natriumcyanid werden mit 70 cm³ Wasser versetzt und nach Lösung tropfenweise 1,6 cm³ Schwefelsäure (d 1,84) zugegeben. Nach Zufügen dieser Bromcyanlösung tritt bei Gegenwart von Pyridin die oben beschriebene Färbung der Flüssigkeit auf, während am Boden des Reagensglases befindliche Anilintröpfchen eine rote Färbung annehmen.

Mit dieser Reaktion, die bisher für vollkommen zuverlässig gehalten wurde, ist wohl in den meisten Fällen auf Pyridin geprüft worden. Da Zweifel an der Richtigkeit auftauchten³⁾, wurden zur Nachprüfung⁴⁾ folgende Versuche angestellt.

In der Annahme, daß Anilin und Bromcyan nach Brüning und Schnetka auch mit verkohlem Holze allein, ohne Zusatz von Brennspiritus, Rotfärbungen geben, wurde versucht, das Anilin durch andere Amine zu ersetzen, mit denen analoge Additionsprodukte des Pyridins entstehen müssen, die aber mit den im Holz auftretenden störenden Stoffen nicht zu reagieren brauchen, z. B. β -Naphthylamin und p-Phenyldiamin.

Folgende Arbeitsweise wurde ausgearbeitet: 7 bis 10 cm³ der auf Pyridin zu prüfenden Flüssigkeit werden mit 1 cm³ einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von para-Phenyldiamin in Alkohol und 0,5 cm³ der farblosen Bromcyanlösung versetzt. Hierbei tritt bei einer Pyridinlösung von 1 : 10 000 eine hellrote Färbung, bei einer Pyridinlösung von 1 : 1 000 000 eine schwächere Färbung auf, die nach einigem Stehen (etwa 10 min) kräftiger wird.

Bei Verwendung von β -Naphthylamin werden zu 7 bis 10 cm³ der pyridinhaltigen Flüssigkeit 2 cm³ einer frisch bereiteten 1%igen alkoholischen Lösung gegeben; danach werden auch hier 0,5 cm³ der farblosen Bromcyanlösung zugefügt. Es entsteht in einer Pyridinlösung von 1 : 10 000 eine gelbrote Färbung, in einer Lösung von 1 : 1 000 000 eine hellrosa Färbung, die nach kurzem Stehen intensiver wird.

Diese Reaktionen wurden nun auf Holzdestillate angewandt und mit der Anilin-Bromcyan-Methode verglichen. (Auch bei Verwendung von Anilin wurden nur 0,5 cm³ der Bromcyanlösung zugegeben.)

Zu diesem Zwecke wurden kleine Holzbrettchen⁵⁾ von durchschnittlich 10 cm Länge, 6 cm Breite und 2,5 cm Dicke zerkleinert, der Wasserdampfdestillation unterworfen, und zunächst die ersten 100 cm³ nach Passieren einer kleinen Vorlage, dann nochmals zusammen etwa 200 cm³ aufgefangen:

³⁾ Brüning u. Schnetka, Krim. Monatshefte 7, Heft 1, S. 16.

⁴⁾ Mit A. Ortmann.

⁵⁾ Kiefer, Erle, Fichte, Tanne, Eiche und Rotbuche.

„Über das Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure und die quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen.“

Zu der unter obiger Überschrift im Heft 3, S. 43 ff., dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von Wendehorst und Knoche seien mir folgende Bemerkungen gestattet, da eine meiner früheren Arbeiten¹⁾ darin Erwähnung findet.

Der Streit der Meinungen über die Brauchbarkeit der Schwefelsäuren verschiedener Konzentration für die Bestimmung der Olefine und Aromaten in Benzinen, die größere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten (z. B. Crackbenzin, Braunkohlenbenzin, Druckhydrierungsbenzin), füllt die Spalten der Fachzeitschriften der letzten Jahre. Er darf m. E. heute bereits als dahin entschieden gelten, daß alle

¹⁾ Erdöl u. Teer 3, 139 [1927] (nicht 1926, wie irrtümlich in der Fußnote angegeben).

Weiterhin wurden ebenso große Brettchen angekohlt und hiervon auf gleiche Weise zunächst 100 cm³, dann die nächsten 200 cm³ gewonnen.

Endlich wurden Brettchen der gleichen Größe mit 15 cm³ Brennspiritus getränkt, an einer Ecke mit dem Bunsenbrenner kräftig verkohlt und mit Wasser gelöscht. Die Brettchen blieben bis zum nächsten Tage unbedeckt liegen, dann wurden mit Wasserdampf erst 100 cm³, dann 200 cm³ abdestilliert.

Mit den Destillaten sämtlicher unbehandelter Holzarten lieferte die Reaktion mit Bromcyan und para-Phenyldiamin keine gefärbten Verbindungen; mit Bromcyan und β -Naphthylamin wurden ebenfalls keine Farbenreaktionen erhalten. Das wegen des Wasserüberschusses ausfallende β -Naphthylamin blieb rein weiß.

Die Destillate der Holzbrettchen, die vor der Destillation stark angekohlt gewesen sind, lieferten die gleichen Reaktionen. In keinem einzigen Falle wurde eine Reaktion erhalten, bei der man etwa auf Pyridin hätte schließen können, wenn es sich um gerichtliche Brandasservate gehandelt hätte.

Die zum Vergleich mit ausgeführte Reaktion mit zwei Tropfen Anilin und Bromcyan gab ebenfalls negative Ergebnisse. Die Lösungen wurden nicht gefärbt, die Anilintröpfchen am Boden des Reagensglases waren nur schwach gelb. Eine eigentliche Rotfärbung war auch bei Anwendung größerer Holzmengen nirgends festzustellen.

Das Destillat der mit Spiritus getränkten und verkohlten Holzstückchen gab sowohl mit Bromcyan und para-Phenyldiamin wie mit β -Naphthylamin und Bromcyan rotgelb gefärbte Lösungen; der erst weiße Niederschlag nahm nach kurzem Stehen eine Rosafärbung an. Mit Anilin und Bromcyan wurden teils gelbe, teils orangefarbige Lösungen erhalten, während die Anilintröpfchen am Boden des Gefäßes in allen Fällen eine deutlich rote Färbung angenommen hatten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion des Pyridins mit Bromcyan und Anilin nachgeprüft und gefunden, daß die hierbei auftretende Farbenreaktion einen sicheren Schluß auf die Anwesenheit von Pyridin zuläßt.

2. Es wurde weiterhin festgestellt, daß das Anilin bei dieser Reaktion sowohl durch para-Phenyldiamin wie durch β -Naphthylamin ersetzt werden kann.

3. Ohne Zusatz von Spiritus angekohlte Holzstücke lieferten Destillate, die mit den genannten Aminen und Bromcyan nicht reagierten.

4. Somit können diese Reaktionen, wenn sie positiv ausfallen, als Beweis der Anwesenheit von Brennspiritus in angekohlten Holzresten oder anderen Brandasservaten verwendet werden.

[A. 22.]

„nur mit Schwefelsäure arbeitenden Methoden keine befriedigenden Resultate liefern. Diese Lücke in der Analytik ist aber bereits ausgefüllt durch die Arbeiten von J. Herzenberg, der in der Perpropionsäure ein geeignetes Mittel fand, um in solchen Benzinen auch den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen genauer zu ermitteln, als es bislang nach den Schwefelsäure verwendenden Methoden der Fall war. In einem anlässlich der Welterdölkonferenz vorigen Jahres in London gehaltenen Vortrage konnte Herzenberg bereits zeigen, daß z. B. der nach der Vorschrift von Riesenfeld und Bandle (s. oben) von den Olefinen befreite Rest noch hohe Jodzahlen zeigt, während im Restbenzin nach Entfernung der Olefine mit Perpropionsäure nur ganz geringe Jodzahlen gefunden wurden. Trotzdem waren die Mengen des nach R. u. B. bestimmten Gehaltes an Olefinen wesentlich höher gefunden worden als nach der Perpropionsäuremethode. Eine Nachprüfung der Befunde Herzenbergs meinerseits an Crackbenzinen ergab eine volle Bestätigung seiner An-

gaben. So wurde z. B. bei einem Braunkohlencrackbenzin gefunden:

| | Jodzahl |
|--|---------|
| Ausgangsmaterial | etwa 40 |
| Von Olefinen nach R. u. B. befreiter Rest | etwa 16 |
| Von Olefinen und Aromaten nach R. u. B. befreiter Rest | 0 |
| Künstliche Mischung eines Benzin mit Jodzahl 0 plus 20% Aromaten | 0 |

d. h. die Jodzahlbestimmung war einwandfrei. Soweit mir mitgeteilt wurde, ist in nächster Zeit eine Veröffentlichung der Arbeitsvorschrift von *Herzenberg* zu erwarten.

Bandte.

Erwiderung.

Zu den Äußerungen von *Bandte* ist folgendes zu sagen: Der Streit um die Schwefelsäuremethode hat deshalb einen solchen Umfang angenommen, weil er unter falschen Voraussetzungen geführt wurde. Um auf chemischen Reaktionen ein Analysenverfahren aufzubauen zu können, muß zunächst deren Verlauf genau festgelegt werden. Ergeben sich dabei Gesetzmäßigkeiten, so ist die Grundlage vorhanden. Dies ist bisher stets übersehen worden. Daß der von uns eingeschlagene Weg

richtig ist, zeigt sich am besten durch die Tatsache, daß die Korrekturkurve eine Gerade geworden ist.

Gemische von Kraftstoffgruppen verhalten sich in keinem Falle, weder chemisch noch physikalisch, so, wie die Summe der Bestandteile, wenn diese einzeln behandelt werden. Daher glauben wir nicht, daß die Jodzahl ein souveränes Mittel ist, die Analysenergebnisse genau zu beurteilen. Um hierüber Klarheit zu schaffen, müßte eine Untersuchung durchgeführt werden, der der gleiche Arbeitsplan zugrunde liegt, wie wir ihn angewandt haben.

Wenn es sich zeigen sollte, daß die Methode von *Herzenberg*, die uns bei Abschluß der Arbeit nicht bekannt war, besser oder schneller zum richtigen Ergebnis führt, so wäre dies als Fortschritt zu begrüßen.

Wendehorst.

Berichtigung.

Zur Arbeit „Über neuere synthetische Arzneimittel“ (diese Ztschr. 46, 485 [1933]) wird berichtet, daß *Sympatol* nicht von der Firma C. F. Boehringer & Söhne, G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, sondern von der Firma C. H. Boehringer Sohn A.-G., Nieder-Ingelheim a. R. h., herausgebracht wird.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 29. Januar 1934.

Vorsitz: L. Krehl.

O. Meyerhof: „Über die Intermediärvorgänge bei der biologischen Zuckerspaltung (Milchsäurebildung und alkoholische Gärung.“

In den letzten Jahren wurden verschiedene Beobachtungen mitgeteilt, die mit den Vorstellungen von *Neuberg* über den biologischen Zuckerabbau nicht ohne weiteres vereinbar waren. Beim anaeroben Zuckerabbau im Muskel wurde das Auftreten von Brenztraubensäure festgestellt. Gibt man zu Muskelextrakt außer Glykogen oder Hexosediphosphat noch Sulfit zu, so läßt sich Brenztraubensäure in größeren Mengen nachweisen¹⁾. Diese in Abwesenheit von Sauerstoff gebildete Säure muß ihr Entstehen einem Dismutationsprozeß verdanken. Das als Reduktionsprodukt vermutete Glycerin konnte nicht aufgefunden werden, ebensowenig eine entsprechende Menge anorganisches Phosphat. Vortr. isolierte mit *Kießling* als Reduktionsprodukt der Dismutation die schwerhydrolysierbare α -Glycerinphosphorsäure²⁾. Das Auftreten dieser Säure war bereits von *Emden* gefordert worden³⁾, der als Zwischenprodukt des Zuckerabbaus im Muskel Glycerinsäure-Phosphorsäure (Phosphoglycerinsäure) isolierte. Die Brenztraubensäure entsteht aus der Phosphoglycerinsäure durch Phosphatabspaltung ohne Wasseraufnahme. Diese Spaltung wird durch Fluorid gehemmt. — Die Brenztraubensäure reagiert weiter mit Glycerinphosphorsäure unter Bildung von Milchsäure und Triosephosphorsäure. Eine Stütze für das Auftreten der vermuteten Triosephosphorsäure bildete bisher nur die Tatsache, daß der eine optische Antipode der von *Fischer* und *Baer* synthetisch dargestellten Glycerinaldehydphosphorsäure im Gegensatz zum Glycerinaldehyd selbst glatt vergärt. Kürzlich gelang es dem Vortr. zusammen mit *Lohmann*, eine Triosephosphorsäure in Form ihres Bariumsalzes aus der Reaktionsmischung zu isolieren. Da diese Verbindung nicht Brom reduziert, ist sie, obwohl sie in ihren sonstigen Eigenschaften (Hydrolyse, Gärfähigkeit) der Glycerinaldehydphosphorsäure vollkommen gleicht, nicht identisch mit der synthetischen Verbindung, vielleicht handelt es sich um die Dioxyaceton-Phosphorsäure. Die Triosephosphorsäure entsteht aus Hexosediphosphat bereits mit dialysiertem Muskelextrakt. Eine Änderung der hydrolytischen Phosphatabspaltung durch die Behandlung mit dialysiertem Muskelextrakt ist zwar

¹⁾ O. Meyerhof u. D. McEachern, Biochem. Ztschr. 260, 417 [1933].

²⁾ O. Meyerhof u. W. Kießling, ebenda 264, 40 [1933].

³⁾ Klin. Wchschr. 12, 213 [1933]; vgl. diese Ztschr. 46, 220 [1933].

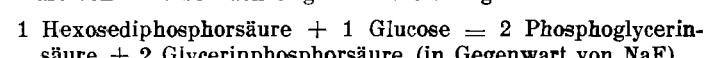
nicht zu beobachten, aber nach saurer Hydrolyse ist Methylglyoxal nachzuweisen, das aus Hexosediphosphat nicht durch Hydrolyse entsteht. Nach *Aryama* kann Methylglyoxal leicht und spezifisch mit KCN und Arsenwolframsäure colorimetrisch nachgewiesen werden. Vortr. demonstriert, daß Hexosediphosphat nach der sauren Hydrolyse keine Blaufärbung ergibt, während die mit dialysiertem Muskelextrakt zuvor behandelte Hexosediphosphorsäure nach der sauren Hydrolyse starke Blaufärbung zeigt. — Das von *Neuberg* mehrfach nachgewiesene Methylglyoxal muß auf ähnliche Weise durch chemische Spaltung des Triosephosphates entstanden sein, das sich bei der in der *Neubergschen* Versuchsanordnung geschädigten Reaktion ansammelt.

Durch das auf Grund der mitgeteilten Erkenntnisse aufgestellte Glykolyse-schema:

- A. 1 Hexosediphosphorsäure = 2 Triosephosphorsäure,
- B. 2 Triosephosphorsäure = 1 Glycerinphosphorsäure + 1 Phosphoglycerinsäure,
- C. 1 Phosphoglycerinsäure = 1 Brenztraubensäure + H_3PO_4 ,
- D. 1 Brenztraubensäure + 1 Glycerinphosphorsäure = 1 Milchsäure + 1 Triosephosphorsäure (die nach Gleichung B weiter reagiert),

werden die bekannten Tatsachen, die eine Oxydoreduktion postulieren, befriedigend erklärt. Unbefriedigend ist, daß die isolierten Teilreaktionen langsamer verlaufen als die Milchsäurebildung aus Glykogen. Interessanterweise reagieren unvollständig phosphorylierte Substrate (Hexosemonophosphorsäure) besser als die in biologischem Sinne vollständig phosphorylierten Substrate.

Aus dem Reaktionsverlaufe der alkoholischen Gärung war schon vor der Entdeckung *Emden*s Phosphoglycerinsäure isoliert worden, ohne daß eine Erklärung für das Entstehen dieser Substanz gegeben werden konnte. Wie *Lohmann* fand, wird Hexosediphosphat durch *Lebedew*-Saft in Gegenwart von Fluorid zu dem bei der Muskelykolyse bereits erwähnten Gemisch der schwer hydrolysierbaren Ester: Phosphoglycerinsäure und Glycerinphosphorsäure abgebaut. Diese Spaltung der Hexosediphosphorsäure verläuft wesentlich rascher in Gegenwart von Glucose nach folgender Gleichung:



Fügt man außerdem noch Acetaldehyd hinzu, so wird der Umsatz noch schneller und erreicht den der Gärung in Abwesenheit von Fluorid. Mit wenig Hexosediphosphat werden beliebige Mengen Glucose umgesetzt, so lange noch Acetaldehyd und Phosphat vorhanden ist, nach der Gleichung:

