

isomeren 1-[*p*-Methoxy-phenyl]-1,2-propandiole, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, vorlag, von denen das eine nach Balbiano bei 114–115°, das andere bei 62–63° schmilzt. Wir begnügten uns damit, als die eine Fraktion den Schmp. 110–113°, die andere den Schmp. 56–60° erreicht hatte. Beide wurden der Analyse unterworfen und gaben stimmende Werte.

Auch bei Zimmertemperatur wird Anethol von Bleitetraacetat oxydiert; in einigen Stunden wird die äquivalente Menge des Oxydationsmittels verbraucht; ein Überschuß desselben ruft nicht mehr die charakteristische Gelbfärbung hervor und wird auch bei langem Stehen nicht aufgebraucht. Bei Siedetemperatur des Eisessigs wird 1 Mol. Tetraacetat in einigen Minuten verbraucht, ein zweites Mol. aber erst in mehr als 1 Stde. Das acetylierte Oxydationsprodukt wird also schließlich weiter oxydiert, aber sehr träge.

Safrol reagiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr viel träger als das isomere Anethol. Bei Siedetemperatur trat plötzlich stürmische Reaktion ein; die Reaktionsprodukte wurden nicht isoliert.

Stilben reagiert nach vorläufigen Versuchen ebenfalls viel träger als Anethol und scheint ebenfalls ein Gemenge der Isomeren zu geben.

206. M. A. Rakusin: Über das Verhalten der wichtigsten Proteine, Fermente und Toxine gegen Tonerdehydrat.

(Eingegangen am 4. April 1923.)

Aus der Mitteilung der HHrn. Willstätter und Kraut »Zur Kenntnis der Tonerdehydrate«¹⁾ erfahre ich, daß die genannten Forscher nachzuprüfen gedenken, ob die verschiedenen Tonerdesorten wirklich nur als elektropositive Adsorbentien im Sinne von Michaelis und Ehrenreich²⁾ wirken. Die Arbeit der letztgenannten Forscher, gegen deren Ansichten, streng genommen, nichts einzuwenden ist, erschien 1908. Indessen führte ich mit meinen Mitarbeitern hauptsächlich 1915–1918 eine Reihe von Arbeiten mit Tonerdehydrat und Protein-Derivaten aus, die gerade für das Studium der Enzyme von Wichtigkeit sind, und die sehr oft mit den Ergebnissen Willstätters im besten Einklange stehen. Da nur ein geringer Teil meiner Arbeiten deutsch gedruckt wurde, so gestatte ich mir, um die »Berichte« nicht zu belasten, in gedrängter Form die wichtigsten Versuchsergebnisse mitzuteilen, und sie so für die verschiedenen Zweige der Chemie dienstbar zu machen.

Das amphotere $\text{Al}(\text{OH})_3$ verhält sich gegen die wichtigsten Proteine nicht ausschließlich als Adsorbens. Nur die Casein-Molekel wird normal adsorbiert, so daß die Adsorption mit den Filtraten bis zur Erschöpfung der Lösung methodisch fortgesetzt werden kann. In den übrigen Fällen wirkt $\text{Al}(\text{OH})_3$ meist spaltend auf die Protein-Molekel: es wird schon beim Stehen (24 Stdn.) bei gewöhnlicher Temperatur eine ganz bestimmte Protein-Fraktion abgespalten, so daß das Tonerdehydrat auf das Filtrat nicht mehr wirkt. Gewöhnlich genügen für die »Adsorptionen« 10% $\text{Al}(\text{OH})_3$ vom Gewicht der Lösung; bei geringerer Menge ist die Spaltung nicht vollständig, während jeder Überschuß von Tonerdehydrat für die Reaktion verloren geht. Die bezüglichen Versuchsergebnisse gestalten sich, wie folgt:

¹⁾ C. 1923, I 637.

²⁾ C. 1908, II 83.

Nr.	Objekte	Relative Mengen der Adsorptions- produkte und deren Eigenschaften:		Literatur
		Niederschlag	Filtrat	
A. Proteine:				
1.	Eier-Albumin, $[\alpha]_D = -37.1^\circ$	19.22 %; $[\alpha]_D = -56.0^\circ$	80.78 %; $[\alpha]_D = -32.6^\circ$	M. 1915, 144
2.	Casein, $[\alpha]_D = -95.4^\circ$ (1-proz. Borax-Lösung)	Normale positive Adsorption der ganzen Molekel; kann bis zur Erschöpfung wiederholt werden		M. 1915, 1331
3.	α -Leim, $[\alpha]_D = -132.3^\circ$	49.88 %; Biuret-Komplex	50.12 %, und zwar: 24.13 % Kohlehydrate gebunden an 25.99 % Chondroitinschwefelsäure; letztere reagiert mit BaCl_2 (!) und $[\alpha]_D = -46.5^\circ$	M. 1915, 1333, 1916, 1966
4.	β -Leim, $[\alpha]_D = -126.6^\circ$	20.65 %; (nicht näher untersucht) Die Adsorption ist eine erschöpfende, oder vielmehr eine Spaltung, analog der des α -Leims	79.35 %; (nicht näher untersucht)	M. 1915, 1333
5.	Chondrin, $c = 0.2$ %	48.26 %; Chondroitin-Rest, $[\alpha]_D = -382.37^\circ$ (ber.)	51.74 %; Chondroitinschwefelsäure; (Eigensch. s. o.); zuerst rein dargestellt u. anal.	M. 1917, 200
	" $c = 0.5$ "	Zuerst Abspaltung des Biuret-Komplexes, alsdann bei $c = 0.3864$ Abspaltung der Chondroitinschwefelsäure		
	" $c = 1.2$ "	Normale positive Adsorption der ganzen Chondrin-Molekel		
B. Fermente, Toxine und Leukomaine als Protein-Abkömmlinge:				
6.	Pepsin, $[\alpha]_D = +64.0^\circ$	12.4 %; wirksames Prinzip (N-haltig)	87.6 %; Meso-inosit (Elementaranalyse, Krystalle usw.)	M. 1918, 299, 1922, 234.
7.	Papain, $[\alpha]_D = +35.93^\circ$	• Wird nicht	adsorbiert	M. 1922, 243,
8.	Diastase, $[\alpha]_D = 0^\circ$	7.14 %; (nicht näher untersucht) Spaltung oder erschöpfende Adsorption	92.86 %; (nicht näher untersucht)	M. 1916, 321
9.	Kochs Alt-Tuberculin, $[\alpha]_D = -14.62^\circ$	4.44 %; Reaktionen von Molisch u. Ostromysslensky ²⁾	95.56 %; Biuret-Reaktion, Millon, Xanthopr., Adamkewitsch und Pettenkofer	M. 1916, 711
10.	Tuberculin von Denys (Louvain) $[\alpha]_D = -21.22^\circ$	23.08 %; Reakt. von Millon und Liebermann	76.92 %; die übrigen Eiweiß-Reaktionen außer Biuret, und freies NH_3 (!)	M. 1916, 1316

²⁾ Bio. Z. 130, 432 ff.

Nr.	Objekte	Relative Mengen der Adsorptions- produkte und deren Eigenschaften:		Literatur
		Niederschlag	Filtrat	
11.	Tuberculin von Dénys (Moskauer Präp.); $[\alpha]_D = -9.81^\circ$	7.67%; wahrscheinlich nur gefärbte Verunreinigungen	92.33%	M. 1916, 1316
12.	Spermin (Pöhl); $[\alpha]_D = -5.30^\circ$	13.7%; schwach linksdrehend	86.93%; $[\alpha]_D = -6.24^\circ$	M. 1916, 1770
13.	Diphtherie-Heilserum (Antitoxin), $[\alpha]_D = -28.76^\circ$	43.77%; wahrschein- lich beigemengte Eiweißstoffe	nicht abgeschlossen Reines Diphtherie- Antitoxin, wie das aus den biochemi- schen Versuchen von E. Zunz ⁴⁾ folgt	M. 1916, 1324, ausf. Bericht unt. d. Presse
C. Peptone:				
14.	Pepsin-Fibrin-Pepton $[\alpha]_D = -95.24^\circ$	24.19%; $[\alpha]_D =$ -158.66°	75.81%; $[\alpha]_D = -75.0^\circ$	M. 1915, 1057, Bio. Z. 130, 482.

Anmerkung: Mit Ausnahme der Objekte Nr. 1, 3 und 4 wurden sämtliche polarimetrische Daten zum ersten Mal bestimmt.

Wir sehen somit, daß Aluminiumhydroxyd die meisten amphoteren Protein-Stoffe spaltet. Beim käuflichen Pepsin, ferner beim Chondrin und Diphtherie-Heilserum haben wir es mit besonders charakteristischen Spaltungsprozessen zu tun, die zur Isolierung der betr. Körper in reinem Zustande, bzw. zur quantitativen Bestimmung derselben, führen, was zuerst bekannt gegeben wird.

Alle genannten Prozesse verlaufen, wie gesagt, quantitativ schon bei gewöhnlicher Temperatur (Außgußmethode) im Laufe von 24 Stdn., nur selten sind 48 Stdn. (2 Adsorptionen zu je 24 Stdn.) erforderlich, z. B. beim Diphtherie-Heilserum. Bedingung ist aber wasserfreies $\text{Al}(\text{OH})_3$; sonst geht die »Adsorption« selbst in wäßriger Lösung nicht bis zu Ende. Noch schwächer wirkt Aluminiumoxyd, wie das aus folgenden Daten erhellt, die an Lösungen von Hühner-Eiweiß gewonnen wurden:

Nr.	Adsorbentien	c	c ¹	X
1.	$\text{Al}(\text{OH})_3$, bis zum konst. Gew. getr.	7.76	6.55	16.60 %
2.	„ , käuflich (ca. 18% H_2O enthaltend), Alum. oxyd. präcip.	7.05	6.22	12.53 „
3.	Al_2O_3 , chemisch rein	7.76	7.35	5.69 „

Hier bedeuten: c = Anfangs-Konzentration, c¹ = End-Konzentration und X die adsorbierte, resp. abgespaltene Eiweißmenge in % der gelösten Substanz.

Daß das $\text{Al}(\text{OH})_3$ hier wirklich seinen amphoteren Charakter äußert, folgt z. B. daraus, daß Eisenhydroxyd (auch Fe_2O_3) auf eine Eiweiß-Lösung der gleichen Konzentration (s. o.) überhaupt nicht wirkt⁵⁾. Es läßt sich überhaupt beweisen, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$ sich in einer ganzen Reihe von Reaktionen wie ein anorganisches Analogon der amphoterer Proteine, sowie der tierischen Haut verhält. Hierüber habe ich a. a. O. ausführlich berichtet⁶⁾. So verhält sich $\text{Al}(\text{OH})_3$, wie gesagt,

⁴⁾ Z. f. Immun. 1913, 326 ff.

⁵⁾ M. 1916, 95.

⁶⁾ Kolloidch. Beih. 15, 103 ff.

in wäßrigen Lösungen von Protein-Stoffen. In alkoholischen Auszügen äußert Tonerdehydrat eine ganz eigentümliche Wahlverwandtschaft, indem es den Protein-Derivaten sukzessive Komplex für Komplex abspaltet, und zwar bis auf die „allen Proteinen beigemengten kristallinen Kohlenhydrate, auf die es natürlich nicht wirken kann“⁷⁾. Die neu entdeckten Tonerdehydrate A, B, C und D bilden Übergangsstufen von Al_2O_3 zu $\text{Al}(\text{OH})_3$, und so müssen wir nun mit gespannter Aufmerksamkeit die weiteren Arbeiten ihrer Entdecker erwarten, um zu sehen, welchen Einfluß die Anhäufung von Konstitutionswasser in der Molekel der Tonerdehydrate auf ihr Adsorptionsvermögen hat.

Zuletzt sei bemerkt, daß die genannten Arbeiten fortgesetzt werden, und zwar unter Variierung der Protein-Stoffe, sowie der »Adsorbentien«. Von letzteren arbeiten wir jetzt mit den Hydraten des Chroms, Zinks und Bleis (auch mit den entspr. Oxyden). Auch stellten wir fest, daß viele Adsorptionen schon beim Filtrieren zum großen Teil (oft ca. 70% im Vergleich mit der Schüttel- oder Aufgußmethode) verlaufen, was mit den Beobachtungen von Freundlich⁸⁾, daß »praktisch jede Adsorption in wenigen Minuten vollendet ist«, übereinstimmt.

Wegen der Wichtigkeit des Problems reservieren wir uns natürlich von unserem Arbeitsgebiet nichts; denn je mehr Fachgenossen sich daran beteiligen, desto rascher kommen wir zum Ziel.

Moskau, den 22. März 1923.

207. Richard Willstätter und Franz Seitz: Über die Hydrierung des Naphthalins. (VI. Mitteilung über Hydrierung aromatischer Verbindungen mit Hilfe von Platin.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer, Akad. d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. März 1923.)

Das Verhalten des Naphthalins bei der Hydrierung ist noch rätselhaft. Nach Beobachtungen von R. Willstätter, D. Hatt und V. L. King¹⁾ über die Einwirkung von Wasserstoff und Platinmohr auf Naphthalin entsteht nämlich Perhydro-naphthalin ohne Zwischenprodukt, also nicht auf dem Wege über die bekannte Tetrahydroverbindung. Die Hydrierung verlief mit konstanter Geschwindigkeit bis zur Sättigung durch zehn Atome Wasserstoff. Unterbrach man den Vorgang nach Absorption von zwei Molen Wasserstoff, so war nur Naphthalin und Perhydro-naphthalin vorhanden. Hingegen lieferte 4-Dihydro-naphthalin glatt Tetrahydro-naphthalin und von da an mit viel geringerer Geschwindigkeit Perhydro-naphthalin.

Diesen Beobachtungen steht gegenüber, daß man mittels der Nickel-Methode nach P. Sabatier und J. B. Senderens²⁾ und nach dem Verfahren der Industrie (G. Schroeter³⁾) Tetrahydro-naphthalin als primäres Produkt gewinnt, das auch nach anderen Verfahren der Hydrierung entsteht.

Als wir, um diesen Gegensatz zu überbrücken, den Versuch der Perhydronaphthalin-Bildung von R. Willstätter, D. Hatt und V. L. King

⁷⁾ Bio. Z., 1. c. ⁸⁾ Ph. Ch. 57, 385 ff.

¹⁾ B. 45, 1471, und zwar S. 1480 [1912]; B. 46, 527, und zwar S. 534 [1913].

²⁾ C. r. 132, 1257 [1901]; siehe besonders H. Leroux, C. r. 139, 672 [1904] und A. ch. [8] 21, 458 [1910].

³⁾ A. 426, 1 [1922].