

nach	Sauerstoffaufnahme (cmm)		
	kolloider Träger allein	natürliches Ferment	synthetisches Ferment aus 5'-Phosphorsäure
		(nach Abzug des vom Träger aufgenommenen O ₂ , für je 1 γ Lactoflavin in 1 ccm Ferment-Lösung)	
10 Min.	9.8	30	31
20 Min.	19.6	60	60
30 Min.	28.6	81	81
40 Min.	35.2	114	106
55 Min.	53.1	149	152

Die vor 1½ Jahren aus natürlichem, freiem Lactoflavin und Phosphor-oxychlorid dargestellte Lactoflavin-phosphorsäure⁸⁾ besteht überwiegend aus Lactoflavin-5'-phosphorsäure. Sie kuppelt demgemäß, wie schon damals mitgeteilt wurde, mit dem kolloiden Träger unter Bildung von gelbem Ferment, was H. Theorell⁹⁾ zu Unrecht angezweifelt hat. Die durch Phosphorylierung von freiem Lactoflavin erhältlichen Lactoflavin-phosphorsäure-Präparate enthalten allerdings auch Phosphorsäure-ester, die zur Kupplung mit dem kolloiden Träger nicht befähigt sind. Mißt man daher die Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme bei Anwesenheit äquivalenter oder überschüssiger Mengen des kolloiden Trägers, so ist die katalytische Wirkung solcher Präparate z. B. 35% kleiner als die der Lactoflavin-5'-phosphorsäure. Nimmt man aber einen Unterschluß an kolloidem Träger und entfernt man die nicht kuppelnden inaktiven Phosphorsäure-ester durch Dialyse, so erhält man ein gelbes Ferment, das innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe Wirksamkeit wie das natürliche besitzt. Es gelingt somit durch diese „biologische Reinigung“ inaktive Phosphorsäure-ester des Lactoflavins zu entfernen, wovon wir auch bei der synthetischen 5'-Phosphorsäure zur Abtrennung geringer Mengen von Begleitstoffen Gebrauch gemacht haben.

Den Herren H. Stocker, K. Breitwieser und H. W. Rzeppa danken wir für ihre ausgezeichnete Unterstützung.

359. Kurt Brass und Erich Clar: Über das Perylen-tribromid. Erwiderung auf Bemerkungen von A. Zinke und A. Pongratz.

[Aus d. Institut für organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag u. d. Clarschen Privatlaborat., Herrnskrtschen in Böhmen.]

(Eingegangen am 22. Juli 1936.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung befassen sich A. Zinke und A. Pongratz¹⁾ mit dem von uns bei milder Einwirkung von Brom auf Perylen erhaltenen tieffarbigen Perylen-tribromid²⁾. Die Verfasser glauben auf Grund ihrer Analysen den Beweis erbracht zu haben, daß diese Verbindung ein normales Additionsprodukt, und zwar ein Perylen-tetrabromid ist oder ein Perbromid.

Im Hinblick auf die in Frage stehende Konstante der Zusammensetzung unseres Perylen-tribromides wäre es notwendig gewesen, wenn Zinke und

⁸⁾ R. Kuhn u. H. Rudy, B. 68, 383 [1935].

⁹⁾ I. c., S. 266/267.

¹⁾ B. 69, 1591 [1936].

²⁾ K. Brass u. E. Clar, B. 65, 1660 [1932].

Pongratz von ihren zahlreichen Analysen dieser Verbindung mehr als eine Br-Bestimmung angegeben hätten. Auch muß es irreführen, wenn für das Perylen-tribromid der Bromgehalt in Prozenten und für das angebliche Perylen-tetrabromid der Bromgehalte in Atomen ausgedrückt wird. Vergleicht man nämlich die Werte der beiderseitigen Brombestimmungen, ausgedrückt in Br-Atomen, so erhält man nach Richtigstellung einiger Rechenfehler in den analytischen Daten³⁾ einen ganz anderen Eindruck: Brass und Clar: 3.02 At. Br⁴⁾, Zinke und Pongratz: 3.12 At. Br für Perylen-tribromid und nach Zinke und Pongratz: 3.98, 3.90, 4.02, 4.23 und 3.72 At. Br für das Perylen-tetrabromid.

Da die Werte für die letztere Verbindung um 0.5 Atome schwanken, kann von einer Konstanz der Zusammensetzung des Tetrabromids keine Rede sein. Wäre das überschüssige Brom, wie wir dies getan haben und wie dies auch bei der Methode von E. Rossmann⁵⁾ empfohlen ist, durch Evakuieren und bei erhöhter Temperatur (60—90°) entfernt worden statt durch schwaches Durchsaugen eines Luftstromes, so würde das Ergebnis ein wesentlich anderes gewesen sein. Es bedarf keiner besonderen Erläuterung, daß der Analyse einer aus Lösung gewonnenen, unter dem Mikroskop einheitlich erscheinenden krystallisierten Substanz ein größeres Gewicht beizulegen ist als derjenigen eines Produktes, das durch Einwirkung von Bromdampf auf ein Pulver erhalten worden ist. Die Kohlenstoffbestimmungen haben eine geringere Beweiskraft, wie die Br-Bestimmungen, insbesondere wenn die C-Werte zu tief liegen, da damit gerechnet werden muß, daß die Substanz schnell Wasser anzieht, wenn sie ständig Bromwasserstoff abspaltet wie Zinke und Pongratz angeben.

Wenn auch, wie wir schon früher bemerkten, das Perylen-tribromid sich allmählich zersetzt, so ist es doch beträchtlich stabiler wie das nicht dem Vakuum ausgesetzte vermeintliche Perylen-tetrabromid, da unser Produkt noch jetzt nach 4 Jahren seine dunkle Farbe bewahrt hat.

Zinke und Pongratz erwähnen das von uns in der gleichen Arbeit²⁾ beschriebene Perylen-trijodid nicht, dessen Gehalt von 3 At. Jod sich jodometrisch einwandfrei feststellen läßt und für das nach seinen Eigenschaften eine analoge Zusammensetzung wie für die Br-Verbindung angenommen werden muß. Nachdem wir 6 unpaarige Halogenide untersucht⁶⁾ und deren Zusammensetzung durch zahlreiche Analysen bewiesen haben, sehen wir keinen Anlaß, weiteres Beweismaterial für die unpaarige Zusammensetzung des Perylen-tribromids beizubringen. Wir würden es aber begrüßen, wenn sich Zinke und Pongratz durch weitere Brombestimmungen von im Vakuum bei erhöhter Temperatur behandeltem Perylen-tribromid von der Notwendigkeit dieser Maßnahme überzeugen würden. In unserer letzten Arbeit⁷⁾, besonders bei der Verbindung Benzanthron + 1 At. Jod, haben wir die Beobachtung gemacht, daß die unpaarigen Halogenide die Fähigkeit haben, Halogenlose zu binden, das durch die oben erwähnte Behandlung der Substanzen vor der Analyse entfernt werden kann. Somit ist es keineswegs erstaunlich, wenn durch die Unterlassung dieser Behandlung die Existenz eines Perylen-tetrabromids vorgetäuscht wird. Ein solches normales Additionsprodukt müßte

³⁾ Zinke u. Pongratz berechnen: 3.91, 4.24 und 3.80 statt 3.90, 4.23 und 3.72 At. Br.

⁴⁾ Br-Bestimmung von Dr.-Ing. Schoeller, Berlin. ⁵⁾ B. **65**, 1847 [1932].

⁶⁾ B. **65**, 1660 [1932], **69**, 690 [1936]. ⁷⁾ B. **69**, 690 [1936].

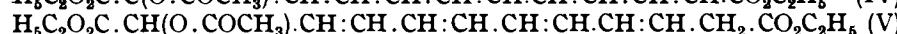
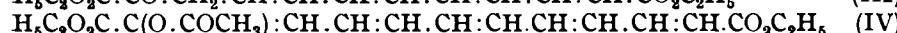
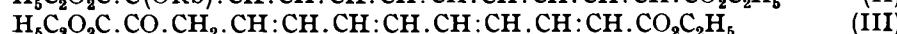
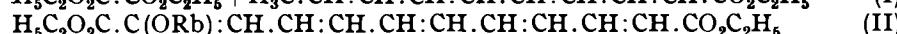
auf jeden Fall schwächer farbig sein wie Perylen. A. Zinke, K. Funke und H. Ipvavic⁸⁾ beschreiben übrigens in einer früheren Arbeit Additionsprodukte aus Perylen und Chlor, die farblos sind.

Eine polare Formulierung der unpaarigen Halogenide haben wir bereits in unserer I. Mitteilung in Erwägung gezogen und diese Auffassung nach dem Studium der Pfeifferschen Arbeiten⁹⁾ nicht geändert. Das Ziel unserer gemeinsamen Untersuchungen ist die Auffindung und das Studium der unpaarigen Halogenide und weiterhin die Feststellung der gemeinsamen strukturellen Vorbedingungen für die Bildung dieser merkwürdigen Verbindungen. Auf diesem Wege hoffen wir, Aussagen über die Feinstruktur der unpaarigen Halogenide machen zu können, die mehr sind als Vermutungen.

360. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Synthese der Decapentaen-1.10-dicarbonsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 21. Juli 1936.)

In Verfolgung des vor kurzem aufgezeigten Weges¹⁾ haben wir über die Zwischenprodukte I—VI die Decapentaen-1.10-dicarbonsäure (VII) dargestellt, die sich in allen physikalischen und chemischen Eigenschaften ihren niedrigen Homologen anreibt.



2.0 g Rubidium-Metall wurden in 40 ccm trocknen Äther eingetragen und langsam 5.5 ccm absol. Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß zugetropft. Die anfangs lebhafte Wasserstoff-Entwicklung verlangsamte sich allmählich; nach etwa 3 Stdn. war alles Metall in Lösung. Dann tropften wir unter Eiskühlung 1.7 g Oxalsäure-diäthylester und den aus 1.9 g reiner Decatetraensäure²⁾ (Schmp. 217°) und Diazoäthan³⁾ frisch dargestellten Decatetraensäure-äthylester (I) zu. Die Rubidium-äthylat-Lösung wurde auf Zusatz des Oxalesters dunkelgelb, auf Zusatz des Tetraen-esters sofort violettstichig tiefrot. Nach 36 Stdn. wurde das ausgefallene körnige Rubidiumsalz (II) abgesaugt und mit Äther gewaschen.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 48, 741 [1927].

⁹⁾ A. 461, 132 [1928]; Journ. prakt. Chem. [2] 129, 129 [1931].

¹⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. 69, 1757 [1936].

²⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].

³⁾ F. Arndt u. J. Amende, Ztschr. angew. Chem. 43, 444 [1930]; F. Arndt u. H. Scholz, ebenda 46, 47 [1933].