

eine Hälfte desselben (A, 18 g) wurde in mit Watte verschlossenem Kölbchen 6 Stunden auf 100° erhitzt; hierdurch geht die Hefe, wie Plattenculturen und Aussaat grösserer Mengen in sterile Bierwürze ergaben, zu Grunde. Die zweite Hälfte (B) wurde 1 Stunde auf 140—145° erhitzt, wobei erfahrungsgemäss sämtliche Mikroorganismen getödtet werden. Rührt man nun den Inhalt beider Kölbchen unter aseptischen Vorsichtsmaassregeln mit je dem doppelten Gewicht 37-procentiger steriler Saccharoselösung an und stellt in Wasser von 37°, so ist bei A nach 3 Stunden ein gewaltiges Schäumen infolge Kohlensäureentwicklung zu bemerken, welches nach 5 Stunden zum Ueberschäumen der Masse aus dem Kölbchen führt, das aber nach etwa 10 Stunden trotz süssen Geschmacks des Rückstandes aufhört; bei B ist keine Veränderung, keine Gasentwicklung zu bemerken. Die todte Hefe im Versuche A besitzt demnach Gährwirkung, offenbar auf Grund ihres Zymasevorrathes<sup>1)</sup>. Durch einstündiges Erhitzen auf 140—145° wird aber auch die Zymase vernichtet (Versuch B). Dieselbe steht demnach, was ihre Veränderlichkeit durch trockne Hitze betrifft, zwischen dem lebenden Hefenplasma und dem Invertin, welch' letzteres, wie Versuche ergeben haben, der eine Stunde auf 145° erhitzten Hefe noch in wirksamem Zustand entzogen werden kann.

Tübingen, den 3. Mai 1897.

## 201. C. Liebermann und F. Giesel: Notiz über Cuskygrinhydrat.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Cuskygrin lässt sich durch Zerlegung seines gut krystallisirten Nitrats zwar sehr leicht, auch in grösserem Maassstabe rein darstellen<sup>2)</sup>, die Base wurde dabei aber immer als ein nicht erstarrendes Oel erhalten. Als bei einer Neudarstellung zufällig einmal die ätherische Lösung der Base nicht wie sonst mit Kali bezw. geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet worden war, war nach dem Abdestilliren des Aethers die Base zu schönen Nadeln erstarrt. Da sie aus der gleichen ätherischen Lösung nach vorherigem Entwässern wieder ölig erhalten wurde, schien die Krystallisationsfähigkeit von einem Wassergehalt

<sup>1)</sup> Sehr ähnliche Beobachtungen hat H. Will an bei niederer Temperatur getrockneter, durch neunjähriges Aufbewahren abgestorbener Hefe gemacht und dabei bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, dass vielleicht auch todte Hefe Gährung erregen könne und somit für die alkoholische Gährung nur ein von der Hefe producirtes Enzym in Betracht komme. Ztschr. f. d. ges. Brauwesen, 1896, XIX, S. 20 ff.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 579.

herzurühren. Dementsprechend konnte auch das ölige Cuskhygrin durch Zusatz kleiner Mengen Wasser zum Krystallisiren gebracht werden.

Cuskhygrinhydrat,  $C_{13}H_{24}N_2O + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Beim Erhitzen der Verbindung sieht man schon unter  $100^\circ$  Wasserdämpfe sich entwickeln; bei  $120-130^\circ$  geht unter Sieden der grösste Theil des Wassers mit nur ganz wenig Base über, welch' letztere im Destillationsgefäss ölig zurückbleibt. Cuskhygrinhydrat verliert auch schon bei längerem Stehen an der Luft allmählich an Gewicht, indem es durch Wasserverlust zerfliesst. Schneller geht der Versuch, wenn man es im Exsiccator über gepulvertem Aetzkali stehen lässt; die Base ist schon nach einem Tage zerflossen, wird aber erst nach 4-5 Tagen gewichtsconstant, und bleibt so monatelang zum Beweise, dass an den Trockenraum nichts nennenswerth Anderes als das Wasser abgegeben wird. Der Gewichtsverlust betrug in 3 Versuchen:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{24}N_2O + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

Procente Wasser: 21.9.

Gef. » » 21.5, 21.4, 21.3.

Diese Formel bestätigte auch die directe Analyse des Cuskhygrinhydrats:

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{24}N_2O + 3\frac{1}{2}H_2O$

Procente: C 54.43, H 10.80,

Gef. » » 54.87, 55.25, » 10.82, 11.00,

während das durch obige Entwässerung erhaltene Cuskhygrin die früher für diese Base gefundenen Zahlen ergab.

Beim Zusatz von 21.4 pCt. Wasser zu wasserfreiem Cuskhygrin erstarrte die ganze Masse fast augenblicklich zu einer schönen harten Krystallisation des Hydrats.

Cuskhygrinhydrat krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei  $40-41^\circ$  schmelzen. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Cuskhygrin selbst; in Aether und Benzol löst es sich aber trübe in Folge Abspaltung von Wassertröpfchen, die man beim Lösen in kaltem Benzol ganz deutlich sieht.

Auffallend erschien anfangs eine Verschiedenheit im Verhalten des Cuskhygrins und seines Hydrats gegen Kohlensäure. Während Cuskhygrin selbst auch bei sehr langem Ueberleiten von Kohlensäure (aus einer Bombe) so gut wie Nichts davon aufnimmt, nimmt Cuskhygrinhydrat, wenigstens im bewegten Kohlensäurestrom, grössere Mengen — wir fanden zwischen 5-14 pCt. — Kohlensäure auf.

Die Masse erweicht dabei anfangs, wird aber schliesslich wieder ganz hart. Die Verbindung verliert bei mehrtägigem Verweilen im Kalipulver-Exsiccator die aufgenommene Kohlensäure zugleich mit ihrem gesammten Wassergehalt vollständig wieder, so dass wasserfreies Cuskhygrin rein zurückbleibt. Die Kohlensäure geht auch schon vor der

Hauptmenge des Wassers beim andauernden Stehen in einem abgeschlossenen Volum gewöhnlicher Luft fort.

Bei genauerer Betrachtung erklärt sich dieser scheinbar eigenenthümliche Vorgang aber doch sehr einfach daraus, dass Cuskhygrin eine tertiäre Base ist, die demnach ein Salz mit dem Kohlendioxyd zu geben nicht im Stande ist. Unter Zuhülfenahme des Krystallwassers des Cuskhygrinhydrats ist aber die Bildung eines Carbonats ermöglicht. Die Richtigkeit dieser Erklärung ergab sich aus der Thatsache, dass Cuskhygrin, in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, ebenso viel oder mehr Kohlensäure aufnimmt, als das Hydrat. Dass das Carbonat im Kalipulver-Exsiccator stark, schwächer auch schon beim Stehen an der Luft dissociirt und so die Rückbildung der Base bezw. ihres Hydrats veranlasst, ist bei Basen dieser Art nicht besonders auffallend.

Vom niedrig siedenden Hygrin konnten wir ein ähnliches Hydrat nicht erhalten.

## 202. C. Graebe und S. Blumenfeld: Ueber einige 1-Derivate des Anthrachinons und Anthracens.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Da über einige Monosubstitutionsproducte des Anthrachinons, welche die Substituenten in der Stellung 1 ( $\alpha$ ) enthalten, sich widersprechende Angaben vorliegen, erschien es uns von Interesse, dieselben nach einer Methode darzustellen, welche alle Zweifel ausschliesst. Als Ausgangsmaterial wählten wir die von Graebe und Leonhardt aus Hemimellithsäure synthetisch dargestellte 1-Anthrachinoncarbonsäure. Die zur Gewinnung dieser Säure erforderliche Benzoylphtalsäure (1, 2, 3),  $C_6H_3 \begin{matrix} (CO_2H)_2 \\ \diagdown \\ CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , haben wir nach den Angaben dieser Chemiker dargestellt, es aber vortheilhaft gefunden, etwas mehr Benzol zu nehmen und das Chloraluminium zu der warmen Lösung zuzugeben. Ein Theil Hemimellithsäureanhydrid wird mit 20—25 Th. Benzol bis zum Sieden erhitzt, wobei aber keine vollständige Lösung erfolgt, man lässt dann etwas erkalten und giebt vorsichtig, aber möglichst rasch 1—1½ Theile Chloraluminium zu und erhitzt noch 20—25 Minuten am aufsteigenden Kühler. Es wurden unter diesen Umständen höchstens Spuren Dibenzoylbenzoësäure gebildet und aus 10 g Hemimellithsäureanhydrid ungefähr 10 g Benzoylphtalsäure und 2 g Hemimellithsäure erhalten.

Trotz vieler Versuche gelang es uns bisher nicht, aus der Benzoylphtalsäure mehr als 50 pCt. Anthrachinoncarbonsäure zu gewinnen. Wir erhielten die besten Ausbeuten durch Eintragen der