

ciren lassen. Nach den neuesten Forschungen der französischen Chemiker lässt sich Spartein aber nicht reduciren, auch nicht mit Natrium und Amylalkohol. Diese fanden als physikalische Daten  $D^{20} = 1.0196$  und  $n_D = 1.5293$ , also obigen Daten ganz analoge Zahlen. Hieraus ergibt sich, dass im Spartein seiner Molekularrefraction nach keine doppelte Bindung vorkommen kann, dass zweifellos in dem Molekül vier Ringe vorhanden sind. Die Wahrscheinlichkeit von 4 Ringen im Sparteinmolekül betonten übrigens kürzlich Willstätter und Marx<sup>1)</sup>, indem sie auf Grund des Verhaltens gegenüber Permanganat »in der Base einen Ring von aromatischem Charakter oder aber, was wahrscheinlicher ist, vier gesättigte Ringe« annehmen. Nach obiger Molekularrefraction ist aber ein aromatischer Ring ausgeschlossen.

Für mich war die Hauptsache bei diesen angestellten Versuchen, dass kein Alkaloïd eine höhere oder wesentlich niedrigere Molekularrefraction ergibt, als sich aus den Brühl'schen Zahlen berechnen lässt, dass also auch für meine künstliche Base  $C_{10}H_{17}NO$  nach der Molekularrefraction die Constitution als Keto-Amin mit einer doppelten Bindung ausgeschlossen ist, zumal das Lupinin,  $C_{10}H_{19}NO$ , als Alkohol eine gleiche Bruttoformel wie der zu meiner Base zugehörige Alkohol hat, und nach Willstätter (l. c.) eventueller Zusammenhang zwischen Lupinin und Spartein besteht, da Letzteres identisch ist mit dem Lupinidin. Also liegt nach der Molekularrefraction auch in meiner Base  $C_{10}H_{17}NO$  ein bicyclisches Molekül vor, wenn auch jedenfalls von anderer Constitution wie im Lupinin, da Letzteres die Alkoholgruppe in der Seitenkette hat.

Nur aus diesem Grunde habe ich die Molekularrefraction des Sparteins berechnet.

Greifswald im Juni 1904.

### 364. Rudolf Ditmar: Zur Chemie des Kautschuks und seiner Destillationsproducte.

(Eingegangen am 10. Juni 1904.)

Die Salpetersäurereaction<sup>2)</sup> auf die verschiedensten Kautschuksorten scheint nicht nur eine spezifische Kautschukreaction zu sein; O. Wallach<sup>3)</sup> beobachtete nämlich, dass das Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  vom Sdp. 274—275°, welches aus dem Cubebenöl, dem Patschouly-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2351 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 35, 1401 [1902]; 35, 1948 [1902]; 35, 3265 [1902] und Sitzungsber. der kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien: Bd. CXIII. Abt. IIb, 4. Febr. 1904.

<sup>3)</sup> O. Wallach, Ann. d. Chem. 2:38, 87 [1887].

Öel, dem Galbanum-Öel, dem Oleum Cadinum und Sabinæ erhalten wird, beim Eintropfen in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure unter sehr lebhafter Reactionserscheinung gelöst wird, und dass beim Ein-giessen der Lösung in viel Wasser ein gelber, pulverförmiger, in Wasser ganz unlöslicher Körper ausfällt, der mit dem von mir beschriebenen Dinitrokörper  $C_{10}H_{12}N_2O_6$  in den angegebenen Eigenschaften übereinstimmt. Leider giebt Wallach von diesem Producte eine nur sehr kurze Beschreibung: Die Verbindung ist löslich in Natronlauge und mit Säuren aus der alkalischen Lösung wieder fällbar; auch Wallach konnte sie nicht zur Krystallisation bringen. Ich halte diesen Körper zweifellos für sehr ähnlich, wenn nicht identisch, mit der von mir<sup>1)</sup> gefundenen einwerthigen, einbasischen Dinitrosäure, für welche ich die Constitution einer 5.6-Dinitro-2.3-dihydro-cuminsäure oder einer 3.6-Dinitro-2.5-dihydro-cuminsäure vermüthe, und bin der Ansicht, dass die Salpetersäurereaction eine charakteristische Reaction der Sesqui-, Di- und Poly-Terpene ist. Um dies zu documentiren, untersuchte ich vorläufig die Producte der trocknen Destillation des Kautschuks in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure. Zu diesem Zwecke wurde  $\frac{1}{2}$  kg Rohparakautschuk der trocknen Destillation unterworfen, das gesammte Rohöl, das sogenannte »Caoutchoucine«<sup>2)</sup>, fractionirt destillirt und in 5 Fractionen aufgefangen:

- |      |           |            |  |
|------|-----------|------------|--|
| I.   | Fraction: | 35—70°,    | sehr flüchtige, wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit (Isopren-Fraction). |
| II.  | »         | 70—150°,   | wenig flüchtige, schwach gelbliche, bewegliche Flüssigkeit.                    |
| III. | »         | 150—200°,  | bräunliche, bewegliche Flüssigkeit (Dipenten-Fraction).                        |
| IV.  | »         | 200—300°,  | dunkelbräunliche, bewegliche Flüssigkeit (Heven-Fraction).                     |
| V.   | »         | über 300°, | schwarzbräunliche, ölige Flüssigkeit (Diterpen- und Polyterpen-Fraction).      |

Bei der Untersuchung dieser Fractionen gegen Salpetersäure stellt sich heraus, dass 1. die einzelnen Fractionen ein verschiedenes Verhalten zeigen und 2. die Reactionen in ihrem Verlaufe bei Anwendung von concentrirter Salpetersäure anders vor sich geht als bei rother rauchender Salpetersäure, wobei das Endproduct aber das Gleiche bleibt. Die Fractionen I—IV geben Harze, Fraction V eine Lösung, welche, in Wasser gegossen, die einbasische Dinitrosäure in grosser Menge ausscheidet. Aus dem Harz von III lässt sich durch geeignete

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> J. B. A. Chevallier, Ann. d. Pharm. 14, 235 und 329 [1835].  
A. Ure, Lond. Journ. of arts (März 1839), S. 364.

Lösungs- und Fällungs-Mittel eine sehr geringe Menge, 0.1 g, Dinitrosäure, aus dem von IV eine etwas grössere Ausbeute, 0.8 g, gewinnen. Concentrirte Säure färbt zuerst die Fractionen roth (wahrscheinlich eine Oxydation, welche auch von concentrirter Schwefelsäure herbeigeführt wird), dann braun, später dunkel, nach einigen Minuten tritt unter sehr heftiger Reaction und Erwärmung die Harzbildung bei Fraction I—IV und Lösung von V ein. Rothe rauchende Salpetersäure bewirkt die gleiche Umwandlung sofort ohne Farbenercheinung. Ich liess gewöhnlich die betreffende Fraction in einen Ueberschuss von Säure sehr langsam und vorsichtig eintropfen. Aus diesen Auseinandersetzungen geht deutlich hervor, dass die »Salpetersäurereaction« den Sesqui-, Di- und Poly-Terpenen wie dem Kautschuk gemeinsam ist. Ich will mich vorläufig mit dieser Feststellung begnügen, während die analytischen Belege dafür und die erschöpfende Behandlung an anderer Stelle publicirt werden sollen.

Zu meiner Veröffentlichung vom 4. Februar 1904<sup>1)</sup> möchte ich unter den Forschern, welche das Verhalten des Kautschuks gegen Salpetersäure vor mir beobachteten, noch F. Carl Achard<sup>2)</sup>, William Roxburgh<sup>3)</sup> und Hubert L. Terry<sup>4)</sup> erwähnen. Ersterer fand, dass Salpetersäure den Kautschuk gelb färbt unter Entwicklung von Stickstoffdioxid, Kohlensäure und Blausäure, sowie unter Bildung von Oxalsäure und einem fettartigen Körper. 6 Theile rauchende Salpetersäure lösen unter Aufbrausen 1 Theil Kautschuk mit dunkelbrauner Farbe vollständig auf, aus dieser Lösung fällt Wasser gelbe, in Alkohol, Säuren und Alkalien lösliche Flocken, die sich bei 100° entflammen. William Roxburgh liess Salpetersäure auf den Kautschuk von *Urceola elastica* wirken und erhielt eine weiche, gelbe, unelastische Masse; Terry beobachtete bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Kautschuk die Bildung eines gelben, spröden Pulvers von der Zusammensetzung: 50.50 pCt. Kohlenstoff, 6.13 pCt. Wasserstoff, 37.94 pCt. Sauerstoff, 5.43 pCt. Stickstoff. Dieses ist explosiv und scheint aus einem Gemisch einer oxydirten mit einer nitrirten Substanz zu bestehen.

Farbreaction des Kautschuks und seiner Destillationsproducte: Löst man rohen oder gereinigten Parakautschuk in Chloroform auf und giebt zu einem Theil der Lösung einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so erhält man beim Schütteln sofort eine charak-

<sup>1)</sup> loc. cit.    <sup>2)</sup> L. Gmelin, Handb. d. Chem. 7, II [1866] 1763.

<sup>3)</sup> D. Lorenz von Crell: Ann. d. Chem. 2, 223 [1801].

<sup>4)</sup> Journ. of the Society of chemical Industry 11, 970—974, Liverpool. Section [7./12. 92]. Chem. Centralblatt 1893, I. 550.

teristische, blutrothe, schöne Färbung, welche jedenfalls von einem Oxydationsvorgange herrührt.

Die gleiche Farbreaction geben sämmtliche, früher angeführte Fractionen des Kautschukins, wenn man einen Tropfen derselben auf eine Porzellantüpfelplatte bringt, einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzufügt und mit einem Glasstabe verreibt. Bei Anwendung grösserer Mengen konnte ich deutlich Entwicklung von Schwefeldioxyd nachweisen. Bei Wasserzusatz verschwindet die Färbung. Am schönsten lässt sich diese Farbreaction mit einer Lösung der Destillationsproducte in Eisessig, Chloroform oder Essigester und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure ausführen.

Derartige Farbreactionen zwischen Terpenen und concentrirter Schwefelsäure sind nicht neu; so beobachtete O. Wallach<sup>1)</sup> eine ähnliche Grün- und Blau-Färbung beim Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$  aus dem Oleum Cadinum und Rothfärbungen bei anderen Terpenen. Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf einzelne Fractionen des Kautschukins wurde schon von mehreren Forschern, wie W. Gregory<sup>2)</sup>, Al. Bouchardat<sup>3)</sup>, C. Greville Williams<sup>4)</sup>, studirt, und ein Oxydationsvorgang aus der Entwicklung von Schwefeldioxyd constatirt; merkwürdiger Weise aber entging diesen Chemikern die typische Farbwirkung.

Zum Polypren-dihydrochlorid,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , welches C. O. Weber<sup>5)</sup> durch Einleiten von feuchtem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Polypren in Chloroform erhielt, möchte ich bemerken, dass dieses Product schon 1879 bekannt gewesen sein muss, nachdem M. G. Bouchardat<sup>6)</sup> bei der trocknen Destillation des aus Isopren polymerisirten Kautschuks einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  und aus diesem mit Salzsäure das bei  $46^{\circ}$  schmelzende Dichlorhydrat,  $C_{10}H_{16}.2HCl$ , erhielt, von welchem er behauptete, es sei identisch mit dem Dichlor-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 87 [1887].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 16, 61 [1835], The London and Edinb. Phil. Mag. and Journ. of Science. Third Series Nr. 55, Nov. 1836, 322. Journ. für prakt. Chem. [1] 9, 387 [1836].

<sup>3)</sup> Beim Heven: Journ. de Pharm., Sept. 1837, IX, 23, p. 454. Ann. d. Chem. 27, 30 [1838].

<sup>4)</sup> Beim Kautschukin: Lond. Royal Soc. Proc. 10, 517 [1860]. Chem. Centralblatt 1862, 833.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 33, 789—790 [1900].

<sup>6)</sup> Chem. Centralblatt 1880, 114. Compt. rend. 89, 1117—1120, Dec. 1879, Paris.

hydrat des Kautschuks. Im Schmelzpunkt differiren diese beiden Körper; Weber giebt nämlich an, dass sein Dichlorhydrat schon bei 40° Chlorwasserstoff abspaltet.

Graz, den 8. Juni 1904.

365. A. Bach und R. Chodat: Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.

IX. Geschwindigkeit der Peroxydase-Reaction.

(Eingegangen am 8. Juni 1904.)

Als charakteristisch für die Wirkungsweise der Fermente gilt die vielfach beobachtete Thatsache, dass bei denselben die Geschwindigkeit der Reaction dem Gesetz der Massenwirkung nicht folgt: zwar nimmt die Zeit der Reaction mit steigender Fermentmenge ab, sie ist aber Letzterer nicht umgekehrt proportional. Für einige Fermente ist sogar eine besondere Regel, die sogenannte Schütz'sche Regel, abgeleitet worden, nach welcher die Reaktionsgeschwindigkeit der Quadratwurzel aus den Fermentmengen proportional ist. Indessen giebt es auch Fermente (Invertase, Labferment), welche von dem Gesetz der Massenwirkung nicht abweichen. Allgemeine Gesetze der Fermentwirkung lassen sich also zur Zeit noch nicht aufstellen, wenn auch von verschiedener Seite es an Bestrebungen in dieser Richtung nicht fehlte<sup>1)</sup>.

Nachdem wir in der VIII. Mittheilung<sup>2)</sup> festgestellt hatten, dass Peroxydase und Hydroperoxyd bei der Oxydation des Pyrogallols stets in constanten Verhältnissen reagiren, suchten wir, um die Wirkungsweise der Peroxydase weiter kennen zu lernen, die Reaktionsgeschwindigkeit derselben bei der Activirung des Hydroperoxyds zu messen. Von den Oxydationsvorgängen, welche durch das System Peroxydase-Hydroperoxyd bewirkt werden, eignet sich nur einer, die Oxydation der Jodwasserstoffsäure, zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit, da hier der zeitliche Verlauf der Reaction durch Titration mit Thiosulfat messend verfolgt werden kann. Wie einfach aber auch sich die Ausführung dieser Reaction gestalten mag, es waren doch zahlreiche Vorversuche erforderlich, ehe es uns gelungen ist, die Bedingungen festzustellen, unter welchen brauchbare Resultate erhalten werden konnten. Die Hauptschwierigkeit lag in der ausserordentlich grossen Reaktionsgeschwindigkeit der Peroxydase. Natürlich konnte

<sup>1)</sup> Vergl. V. Henri: Lois générales de l'action des diastases. Paris 1903.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1342 [1904].