

## 42. A. Bach: Über den Stickstoffgehalt der Oxydationsfermente.

(Eingegangen am 9. Januar 1908.)

Gelegentlich einer Untersuchung des japanischen Lacks machten Tschirch und Stevens<sup>1)</sup> einige Beobachtungen über den Stickstoffgehalt der Oxydase (Laccase), welche bekanntlich in diesem Pflanzensaft enthalten ist. Sie fanden nämlich, daß die Oxydase stets Stickstoff enthält, daß er aber weder nach der Lassaigneschen, noch nach der Kehlerschen Methode nachgewiesen werden kann. Bertrand<sup>2)</sup> bestimmte den Stickstoffgehalt der Laccase durch Erhitzen des Fermentes mit Natronkalk und Titrieren des Destillates mit Schwefelsäure. Er nimmt an, daß sich bei der Destillation Ammoniak entwickelt, und stellt danach die Berechnung an. Nach Tschirch und Stevens ist diese Annahme nicht richtig, da beim Erhitzen der Oxydase mit festem Ätzalkali nicht Ammoniak, sondern ausschließlich Pyrrol entsteht. Das Pyrrol wurde von ihnen in der üblichen Weise nachgewiesen. Die Verfasser erklären aber nicht, woher die Alkalinität des Destillates stammt. Pyrrol reagiert bekanntlich nicht alkalisch, sondern sauer, und die Alkalinität des Destillates kann daher von dieser Stickstoffverbindung nicht herrühren.

Immerhin war das Auftreten von Pyrrol unter den Destillationsprodukten der Oxydase von Interesse, und es schien mir wünschenswert, festzustellen, ob die Peroxydase, welche als der haltbare Bestandteil der Oxydase anzusehen ist, auch die Pyrrolreaktion gibt.

Ein Peroxydasepräparat aus Meerrettig wurde durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt; von dem erhaltenen Ferment, welches das ungemein hohe Aktivierungsvermögen 2.1 zeigte, wurde 0.008 g mit gepulvertem Kali vermischt und im Probierröhr erhitzt. Die entweichenden Dämpfe enthielten Ammoniak, welches durch seinen Geruch und das Bläuen von rotem Lackmuspapier nachweisbar war, und Pyrrol, durch welches ein mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteter Fichtenspan sich intensiv rot färbte.

Aus diesem Versuch geht hervor, daß der wichtigere Bestandteil der Oxydase — die Peroxydase — die Pyrrolreaktion sicherlich gibt. Ob auch die Oxygenase beim Erhitzen mit Ätzalkali Pyrrol liefert, muß dahingestellt bleiben, da mir zurzeit kein Oxygenasepräparat zur Verfügung steht.

Was nun den Nachweis des Stickstoffs in den Oxydationsfermenten anbelangt, so gelingt dieser ohne jede Schwierigkeit nach der Las-

<sup>1)</sup> Archiv der Pharmazie **243**, 7, 504 [1905].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. **12**, 115 [1897].

saigneschen Methode sowohl bei der Peroxydase, wie bei den aus verschiedenen Pilzen gewonnenen Oxydasen, vorausgesetzt, daß man für die Reaktion nicht zu wenig metallisches Kalium (nicht Natrium!) anwendet. Warum Tschirch und Stevens bei der Laccase ein negatives Resultat erhielten, ist mir nicht klar.

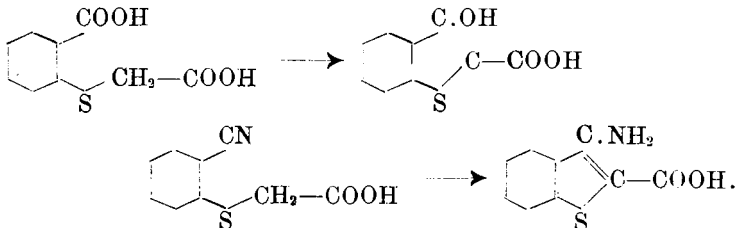
Genf. Privatlaboratorium.

### 43. A. Bezdrík, P. Friedländer und P. Koeniger: Über einige Derivate des Thionaphthens.

[Mitteilung aus d. Chem. Lab. d. K. K. technolog. Gewerbemus. in Wien.]

(Eingegangen am 16. Januar 1908.)

Vor kurzem beschrieb der eine von uns<sup>1)</sup> eine Anzahl von Verbindungen, die durch Wasserentziehung aus Phenylthioglykol-*o*-carbonsäure resp. aus *o*-Cyanphenylthioglykolsäure erhalten werden können und als Oxy- resp. Amino-thionaphthen resp. deren Carbonsäuren aufgefaßt wurden:



Mit dieser Auffassung harmonierte nicht nur die Bildungsweise dieser Verbindungen, sondern auch ihr ganzes Verhalten, das sowohl mit den entsprechenden Naphthalinderivaten wie mit den Verbindungen der Indoxylgruppe große Analogien aufwies. Indessen fehlte noch der strikte Nachweis für das Vorhandensein des Thionaphthenkomplexes; wir haben diese Lücke ausgefüllt und beschreiben nachstehend eine bequeme Darstellungsmethode für das bisher sehr schwer zugängliche Thionaphthen durch Reduktion des synthetischen Oxythionaphthens, dessen Konstitution hierdurch sichergestellt ist.

Wir haben ferner eine Reihe von Derivaten dieser Verbindung dargestellt, unter denen namentlich die Einwirkungsprodukte von Halogenen und von salpetriger Säure Beachtung verdienen. Die Substitution erfolgt hier, wie sich aus den Zersetzungen ergibt, im Thionaphthenkern. Beim Behandeln mit Brom liefert das Oxythionaphthen

<sup>1)</sup> Friedländer, diese Berichte **39**, 1060 [1906]; Ann. d. Chem. **351**, 390.