

von Chloroform keine Übereinstimmung unter sich, und nur einmal wurde der aus der einfachen Formel berechnete Wert erhalten.

Die Untersuchung des Dimethylhämins soll nach verschiedenen Richtungen hin erfolgen. Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche und Analysen hat mich Hr. Dr. W. Spack aus Kiew unterstützt.

Stuttgart, im Oktober 1910.

467. William Küster: Über das Dianilino-chinonanil.

[Aus dem Chem. Institut der Tierärztl. Hochschule zu Stuttgart.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Vor drei Jahren¹⁾ habe ich mit K. Fuchs als Einwirkungsprodukt von Anilin auf Hämin einen bei 205—210° schmelzenden, in gelblich-roten Nadeln krystallisierenden Körper beschrieben, für den auf Grund der Analyse die Formel $C_{36}H_{36}O_3N_4$ aufgestellt und der als ein Häminderivat angesprochen wurde, weil er bei der Verbrennung ein wenig aus Eisenoxyd bestehende Asche hinterließ. Daß die Erklärung, die wir einstens für sein Entstehen gaben, nicht richtig sein konnte, habe ich zu Anfang dieses Jahres²⁾ bereits erwähnt. Weitere Versuche³⁾ lehrten, daß sich der Körper bei der Behandlung von Hämin mit *p*-Toluidin an Stelle von Anilin nicht bildet, wohl aber konnten Spuren desselben bei der Behandlung von Dehydrochloridhämin mit Anilin beobachtet werden, trotzdem sich hierbei nur geringe Mengen des Farbstoffs gelöst hatten.

Ferner hatte bereits Hr. Dr. Lacour in Beziehung auf den Stickstoff- und Wasserstoffgehalt von dem durch Fuchs ermittelten Resultat abweichende Werte (11.5 statt 10.1 % N, 5.4 statt 6.32 resp. 6.87 % H) erhalten, während die Analysen für den Kohlenstoff Übereinstimmung zeigten (75.5 und 75.49 resp. 75.68 % C). Bei weiteren Analysen, die ich Hrn. J. Eppler verdanke, ergab sich dann auch für den Kohlenstoff ein wesentlich höherer Gehalt. Eine genauere Untersuchung des Körpers führte schließlich zu dem Resultat, daß uns der Eisengehalt auf eine falsche Fährte über sein Herkommen geführt hatte. Wie erwähnt, löst er sich nicht in Laugen und auch nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in 25-proz. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe, die beim Erhitzen in violett umschlägt. Diese Lösung zeigt aber keine Absorptionsstreifen, und der Körper gibt

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2021 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **43**, 370 [1910].

³⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. **66**, 171 [1910].

auch nicht die Pyrrolreaktion, der Fichtenspan färbt sich vielmehr gelb. Somit ist die Substanz kein Derivat des Hämins, sondern ein solches des Anilins, und zwar weisen die Analysen von Eppler auf die Formel $C_{24}H_{19}ON_3$, alle Eigenschaften auf das Dianilinochinonanil.

0.1299 g Sbst.: 0.3690 g CO_2 , 0.0662 g H_2O , 0.0013 g Fe_2O_3 . —
 0.1113 g Sbst.: 0.3192 g CO_2 , 0.0550 g H_2O , 0.0008 g Fe_2O_3 . — 0.1190 g
 Sbst.: 0.3425 g CO_2 , 0.0600 g H_2O , 0.0008 g Fe_2O_3 . — 0.1357 g Sbst.:
 13.27 ccm N (13.5°, 752 mm).

$C_{24}H_{19}ON_3$. Ber. C 78.9, H 5.21, N 11.51.
 Gef.) > 78.01, 78.64, 78.89, > 5.57, 5.53, 5.64, > 11.5.

Nun habe ich noch in Gemeinschaft mit meinem jetzigen Assistenten, Hrn. Apotheker Weller, die Synthese des Dianilinochinonanils nach den Angaben von Zincke²⁾ ausgeführt; der Vergleich ergab die Identität beider Produkte. Dieselbe Substanz ist von O. Fischer und Hepp³⁾ dargestellt und beschrieben worden, deren Angaben über die Schwerverbrennlichkeit derselben durch die irreführenden, von uns zuerst erhaltenen Analysenresultate zur Genüge bestätigt werden. Im Schmelzpunkt zeigten unsere Präparate kleine Differenzen, was vielleicht mit dem geringen, aber stets aufgefundenen Aschengehalt zusammenhängt, doch fand Hr. Eppler bei dem einen den Schmp. 200–203°, was mit den Angaben von Zincke (202–203°) harmonisiert.

Über das Entstehen des Körpers bei der Einwirkung von Anilin auf Hämin gibt zunächst eine Arbeit von Schunck und Marchlewski⁴⁾ Auskunft; diese Forscher fanden, daß Anilin in verdünnter, essigsaurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd beim längeren Erwärmen im Wasserbade in Dianilinochinonanil übergeht. Das gleiche Produkt erhielten Ostrogovich und Silbermann⁵⁾ bei der Oxydation von Anilin durch Bromsäure; ferner findet es sich nach Gibbs⁶⁾ unter den bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Anilin entstehenden Körpern⁷⁾; endlich hat Willstätter⁸⁾ bei der Oxydation des Anilins durch Eisenchlorid das Auftreten von Dianilinochinon beobachtet.

1) Auf aschefreie Substanz berechnet.

2) Diese Berichte **18**, 787 [1885].

3) Diese Berichte **21**, 675 [1888]; Ann. d. Chem. **262**, 248.

4) Diese Berichte **25**, 3574 [1892]. 5) Chem. Zentralbl. **1908**, I, 266.

6) Chem. Zentralbl. **1910**, II, 558.

7) Bei unseren Versuchen wurde immer frisch destilliertes Anilin verwendet, auch spricht der konstant aufgefundenen Eisengehalt unserer Dianilinochinonanil-Präparate für die Mitwirkung des Hämins.

8) Diese Berichte **43**, 2588 [1910].

Nach allem ist nicht zu zweifeln, daß bei unseren Versuchen das Hämin als Ferrisalz die Oxydation des Anilins schon bei Zimmertemperatur bewerkstelligt hat, allerdings in sehr geringem Umfange: 2 kg Anilin geben ca. 1 g des rohen Dianilino-chinonanils, wobei jedesmal ca. 100 g Hämin verarbeitet wurden. Es war also ein unverhältnismäßig großer Aufwand an Zeit und auch an Geld nötig, um eine recht bescheidene Portion des gesuchten Körpers zu erhalten, weshalb denn auch die Bekehrung von einer vorgefaßten Meinung lange Zeit in Anspruch nahm. Bemerkenswert bleibt nunmehr doch, daß sich der Teil des Hämins, der die Oxydation bewirkt hat, zu erkennen gibt: das Eisen. Es tritt in das neue Produkt über, eine Beobachtung, der wir allzu großen Wert beigelegt haben, insofern sie uns in der Auffassung befangen machte, es müsse ein Häminderivat vorliegen, was ich nunmehr als eine irrige zu berichtigen habe, wonach der »Mouoäthylester der Anhydrohämaterinsäure«, $C_{36}H_{36}O_2N_4$, aus der Literatur zu streichen ist.

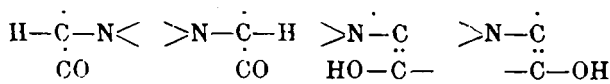
Stuttgart, im Oktober 1910.

468. Paul Rabe: Über Mutarotation und elektrische Leitfähigkeit bei Zuckern. I. Mitteilung: Über den Traubenzucker; nach Versuchen von Charles Roy.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Jena; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.]

(Eingegangen am 15. Oktober 1910.)

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche sind aus stereochemischen Forschungen im Gebiete der Chinaalkaloide¹⁾ entsprungen. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Rotationsvermögen einer frisch bereiteten Lösung von Cinchoninon sich mit der Zeit ändert und schließlich einen konstanten Endwert erreicht. Diese Änderung kann nach dem Stande unserer Theorien nur so gedeutet werden: beim Lösungsvorgange stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen stereoisomeren Keto- und Enolformen



her; das Wandern eines beweglichen Wasserstoffatoms verursacht das Werden und Vergehen von Asymmetrie und hat jene Erscheinung, die sogenannte Mutarotation, zur Folge.

¹⁾ Ann. d. Chem. 373, 85 [1910].