

in heißem Wasser schwer lösliche, in Nadeln, die bei 208—209° schmolzen, krystallisierende Substanz, zur Analyse leider nicht genügend; der in heißem Wasser leicht lösliche Anteil bestand aus der schon oben erwähnten *p*-[α -Oxy-isopropyl]-benzoesäure. Sie zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 156°; R. Meyer und Rosicki geben 155—156° an¹⁾.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.66, H 6.66.

Gef. » 67.10, » 6.57.

Zum Schluß möchten wir noch bemerken, daß wir in allen erwähnten Fällen beim Prüfen der entsprechenden, im Dunkeln ausgeführten Versuche, kein Anzeichen einer Autooxydation beobachten konnten.

Gelegentlich der Versuche mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen führten wir auch einige Proben mit den entsprechenden Nitro-Derivaten aus: wir fanden aber, daß das *p*-Nitro-toluol, sowie das *o*-Nitro-toluol fast unverändert bleiben. Es tritt eine teilweise Verharzung ein; die Bildung von Säuren hatte indessen nur spurenweise stattgefunden.

Auch das Phenanthren, von dem man die Bildung von Phenanthrenchinon hätte erwarten können, wurde in Gegenwart von Sauerstoff unter dem Einfluß des Lichtes nicht in diesem Sinne verändert.

Auch bei diesen Versuchen wurden wir wieder aufs beste von Hrn. Dr. Fedro Pirani unterstützt.

Bologna, 14. Dezember 1911.

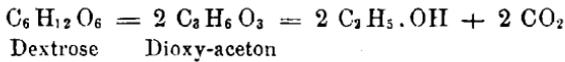
7. Arthur Slator: Über Dioxy-aceton als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung.

(Eingegangen am 9. Dezember 1911.)

Die Annahme, das Dioxy-aceton, $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$, stelle eine Zwischenstufe der alkoholischen Gärung dar, gründet sich auf gewisse Versuche, bei welchen anscheinend eine wenn auch langsame Vergärung dieser Substanz durch Hefe oder Hefe-Preßsaft zutage getreten ist. Eine zusammenfassende Schilderung der betreffenden Versuche findet man auf S. 93 der 1911 in London erschienenen Monographie von Harden: »*Alcoholic Fermentation*«.

Gelegentlich einer Diskussion der Frage, ob vielleicht die Milchsäure intermediär bei der alkoholischen Gärung auftritt, wies ich¹⁾ darauf hin, daß die Messungen über die Geschwindigkeit der alkoholischen Gärung mit dieser Annahme nicht in Einklang zu bringen seien; auf diese Kritik hin, sowie auf Grund einiger neuerer Untersuchungen von Buchner und Meisenheimer²⁾ ist dann die Milchsäure-Theorie der alkoholischen Gärung von den meisten Chemikern aufgegeben worden.

Die Prüfungsmethoden, die ich damals bei der Aufklärung der Milchsäure-Frage in Anwendung brachte, lassen sich nun auch in ähnlicher Weise für die Entscheidung darüber heranziehen, ob der Mechanismus der Gärungsvorgänge eine Spaltung der Dextrose in Dioxy-aceton im Sinne der Gleichung:



einschließt.

Wäre diese Hypothese richtig, so ließen sich aus ihr die folgenden weiteren Schlüsse ziehen: Unterliegt eine Dextrose-Lösung der Gärung, und zwar beispielsweise mit einer Geschwindigkeit, die dem Verschwinden von 1 g Dextrose pro Stunde entspricht, und würde bei dem betreffenden Versuch sämtliche Dextrose zunächst in Dioxy-aceton verwandelt, so müßte die Hefe auch 1 g Dioxy-aceton pro Stunde in Alkohol und Kohlendioxyd weiter zerlegen können. Augenscheinlich müßte dann aber auch, falls es gelänge, die richtigen Bedingungen aufzufinden, das Dioxy-aceton sich durch Hefe mindestens ebenso schnell vergären lassen, wie die Dextrose selbst. Ein Blick auf die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse anderer Autoren zeigt jedoch, daß es bis jetzt noch niemand gelungen ist, das Dioxy-aceton ebenso rasch wie die Dextrose zu vergären.

Die hiernach nur noch übrig bleibende Möglichkeit einer geringeren Geschwindigkeit des Verlaufs der Dioxy-aceton-Gärung wäre aber schon an sich ein ernstes Hindernis für die Annahme, daß die zur Diskussion stehende Hypothese zutreffend sei.

In der vorliegenden Mitteilung berichte ich nun über einige Versuche, die ich selbst mit dem Dioxy-aceton durchgeführt habe. Das dazu erforderliche Material haben mir die HHrn. DDr. Harden und Young zur Verfügung gestellt, denen ich für ihre Liebenswürdigkeit auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Es zeigte sich, daß wenn man 0.1 g Dextrose zu einer Suspension von 6 g Preßhefe in 25 ccm Wasser hinzufügte, bei einer Tem-

peratur von 30° die Gesamtmenge des Zuckers innerhalb von 20 Min. vergoren war. Dann wurden Versuche gemacht, das Dioxy-aceton in der gleichen Weise zu vergären, und hierbei die in der Tabelle I zusammengestellten Zahlen erhalten. Methode und Apparat waren dieselben, die zu den früheren Versuchen gedient hatten. In allen Fällen wurde die Hefe-Suspension behufs Verringerung des Einflusses der Selbstvergärung zunächst bei einer Temperatur von 25° über Nacht stehen gelassen. Bei Versuch 1 verursachte die vollständige Vergärung von 0.1 g Dextrose eine Veränderung des Druckes, die nach Anbringung einer Korrektur von 0.7 cm für die Selbstvergärung 13.2 cm der Manometerskala entsprach. Bei Versuch 2 wurden 0.1 g Dioxy-aceton in gleicher Weise geprüft, doch zeigte sich hierbei im Verlauf von 20 Minuten noch keine Andeutung des Beginns einer Gärung. Daß an diesem negativen Ergebnis nicht etwa ein Versagen der Hefe die Schuld trug, ließ sich leicht dadurch nachweisen, daß 0.1 g nachträglich hinzugefügter Dextrose rasch und vollständig vergoren wurden. Bei Versuch 3 wurden gleichzeitig je 0.1 g Dextrose und Dioxy-aceton in die Hefe-Suspension eingetragen, doch ließ die Veränderung im Druck deutlich erkennen, daß lediglich die Dextrose der Vergärung anheimgefallen war.

Tabelle I.

Temperatur 30°: 6 g Preßhefe in 25 ccm Wasser.

Spalte A: Nummer des Versuchs;

- » B: Zusammensetzung der Gärlösung;
- » C: Grad der Vergärung nach 20 Minuten, ausgedrückt durch die in Zentimetern an der Skala des Quecksilbermanometers abgelesene Veränderung des Druckes;
- » D: Unter Berücksichtigung der Selbstvergärung korrigierte Zahlen;
- » E: Verhältnis der Zahlen aus Spalte D unter Annahme von 13.2 cm = 100 für die Vergärung von 0.1 g Dextrose.

A	B	C	D	E
1	Selbstvergärung + 0.1 g Dextrose	0.7 13.9	— 13.2	— 100
2	Selbstvergärung + 0.1 g Dioxy-aceton + 0.1 g Dextrose	0.3 0.2 13.9	— — 13.6	— — 103
3	Selbstvergärung + 0.1 g Dextrose und 0.1 g Dioxy-aceton	0.5 14.05	— 13.55	— 103

Es wurde dann eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei welcher nunmehr kleinere Mengen Hefe, aber größere Mengen Dextrose und Dioxy-aceton in Anwendung kamen. Der Grad der Vergärung bei

Beginn des Versuchs wurde in jedem einzelnen Fall bestimmt; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

Temperatur 30°. 1 g Preßhefe in 25 ccm Wasser.

Spalte A und B: wie in Tabelle I;

» C: Veränderung des Druckes nach 10 Minuten;

» D: Verhältnis der Zahlen in C.

A	B	C	D
4	Selbstvergärung + 0.5 g Dextrose	0.24 8.55 ¹⁾	3 100 ¹⁾
5	Selbstvergärung + 0.5 g Dioxy-aceton + 0.5 g Dextrose	0.24 0.25 8.35	3 3 98

Auch hier läßt sich kein Anzeichen dafür erkennen, daß irgendwelche Vergärung des Dioxy-acetons eingetreten ist. Trotzdem ist es natürlich möglich, daß eine verlängerte Einwirkung von Hefe oder Hefe-Preßsaft die Vergärung dieser Verbindung zu bewirken vermag; doch bliebe bei solchen Versuchen zu berücksichtigen, daß die Selbstvergärung in längeren Zeitabschnitten beträchtlich wird und eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der gewonnenen Resultat zur Folge hat.

Die voranstehend beschriebenen Versuche sind eine starke Stütze für die Schlußfolgerung, daß das Dioxy-aceton durch Hefe nicht direkt vergoren wird; aus diesem Grunde darf es auch nicht als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung betrachtet werden.

Burton - on - Trent.

8. W. Borsche: Über die Reduktion mehrfach ungesättigter Ketone mit gekreuzten Doppelbindungen nach der Methode von Paal.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1911.)

Vor einigen Monaten habe ich an dieser Stelle²⁾ am Beispiel des Cinnamalacetons,



gezeigt, daß die Darstellung von gesättigten aus ungesättigten Ketonen mit Hilfe der Paalschen Reduktionsmethode auch dann gelingt, wenn das Ketoncarbonyl statt mit einer, mit einem fortlaufenden System

¹⁾ Dies entspricht einer Vergärung von 0.075 g Dextrose.

²⁾ B. 44, 2942 [1911].