

nitro-methan-kalium, bildet. Durch konzentrierte Mischsäuren erfolgt Rückbildung der sechsfach nitrierten Verbindung. Versuche einer Reduktion zu der Hexaamino-Verbindung führten nicht zum Ziel. Bei der Behandlung in ätherischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure tritt Zerfall in Methylamin und Hydroxylamin ein.

Während das Tetranitro-methan, durch Erhitzen, wohl infolge seiner Flüchtigkeit, nicht zersetzt wird, sondern fast unzersetzt destilliert, erleidet das Hexanitro-äthan, wie erwähnt, schon beim Schmelzen eine Zersetzung. Bei plötzlichem Erhitzen kann diese bis zu schwacher Verpuffung gesteigert werden. Bei 75° gelagert, spaltet die Substanz schon für sich allein nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde deutlich gelbe Dämpfe ab, bei 50° waren solche nach 20 Stunden wahrzunehmen.

Gegen Stoß und Schlag, sowie Reibung ist die Verbindung sehr unempfindlich; so konnte mit einem 2-kg-Gewicht erst etwa bei einem Meter Fallhöhe Explosion hervorgerufen werden.

Im Trauzlschen Bleiblock detoniert Hexanitro-äthan unter dem Einfluß der Sprengkapsel Nr. 8 leicht und vollständig. Es wurden Netto-Ausbauchungen von ca. 180 ccm erhalten.

Durch Vermischung von Hexanitro-äthan mit wasserstoffhaltigen, organischen Substanzen, gewinnt man je nach dem Mischungsverhältnis und der Art der Bestandteile sehr kräftige Sprengmittel oder wirksame Zündmittel. Die technische Verwertung wäre nicht ausgeschlossen, falls es gelänge, die Haltbarkeit solcher Mischungen ausreichend zu sichern. Jedenfalls liegt ein eigenartiges, neues Oxydationsmittel vor, dessen Eigenschaften zu weiterer Untersuchung einladen.

Die erfolgreiche Durchführung der vorstehenden Arbeit habe ich in erster Linie dem Fleiß und der Sachkenntnis der HHrn Dr. G. Knöffler und M. Beetz zu danken.

#### 143. A. v. Lebedew: Notiz über zellenfreie Gärung der Poly-oxy-monocarbonsäuren.

[Aus dem Agrikultur-chem. Laboratorium des Donschen Polytechnikums.]

(Eingegangen am 17. März 1914.)

Anläßlich meiner letzten Mitteilung an dieser Stelle<sup>1)</sup> hatte Hr. Neuberg die Liebenswürdigkeit, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, daß er schon 1911 die Vergärbarkeit der Glycerin- und Gluconsäure gezeigt habe<sup>2)</sup>. In seiner Arbeit mit L. Tir hat er ca. 30 verschiedene Substanzen in den kleinen Schrötterschen Gär-

<sup>1)</sup> B. 47, 660 [1914].    <sup>2)</sup> Bio. Z. 31, 176 [1911]; 32, 323 [1911].

röhrchen auf Vergärbarkeit geprüft, wovon 27 sich als vergärbar erwiesen, wie z. B. ameisensaures Kalium, essigsäures Natrium, Citronensäure, Seidenfibrinpepton, *d*-weinsaures Kalium, Lecithin, Glycerin<sup>1)</sup>, Milchsäure<sup>1)</sup> usw.

Es ist nun leicht begreiflich, daß ich damals beim Lesen dieser Arbeit Glycerin- und Gluconsäure übersehen habe. In der oben zitierten Arbeit habe ich dargelegt, wie ich zu den Gärungsversuchen mit Glycerin- und Gluconsäure gekommen war; ich gebe gerne zu, daß die orientierenden Versuche mit diesen Säuren zuerst von Neuberg vor 3 Jahren ausgeführt worden sind (wobei als einziges Spaltungsprodukt CO<sub>2</sub> ermittelt wurde), indessen der Schwerpunkt meiner Arbeit liegt nicht darin, daß Polyoxy-monocarbonsäuren unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> vergärbar sind<sup>2)</sup>, sondern daß dabei Wasser enzymatisch abgespalten wird, wie ich es an dem Beispiele der Glycerinsäure-Gärung  $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH} = \text{CH}_3\cdot\text{COH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}]$  zuerst gezeigt habe. Damit ist die Bildung der Methylgruppe aus der CH<sub>2</sub>(OH).CH.(OH)-Gruppe experimentell verständlich gemacht, nämlich so, daß sie infolge der intramolekularen Oxydation, wahrscheinlich unter Teilnahme eines besonderen Enzyms »Dehydratase« erfolgt. Gerade in dieser Richtung werde ich meine Untersuchungen auch weiterführen.

Hr. Neuberg macht mich noch darauf aufmerksam, daß Karczag<sup>3)</sup> bei den Gärungsversuchen mit Weinsäure die Bildung von Acetaldehyd beobachtet hat. Da diese Versuche 8—12 Wochen bei 38° dauerten, wobei aus Weinsäure eine Reihe von Säuren entstand (Buttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Propionsäure), so kann es keinem Zweifel unterliegen, daß dabei nicht Hefe-, sondern Bakterien-Gärung stattfand. Übrigens macht Karczag noch die Angabe: »Die Riminische Nitroprussidnatrium-Probe fiel zwar nicht regelmäßig positiv aus<sup>4)</sup>«. Diese Reaktion indessen ist so empfindlich, daß schon die Spuren von Acetaldehyd genügen, um eine Färbung hervorzurufen.

Obwohl Neuberg die intermediäre Bildung des Glycerinaldehyds als möglich betrachtet<sup>5)</sup>, geht er selbst bei der Erklärung der Zuckerspaltung von dem Methylglyoxal aus<sup>6)</sup>, ich aber schalte diese Ver-

1) Glycerin und Milchsäure sind bekanntlich nicht vergärbar, auch die Vergärbarkeit von andren Substanzen, wie Essigsäure, Buttersäure u. a. m. scheint mir zweifelhaft.

2) Aus Glycerinsäure könnte dabei z. B. Glykol entstehen.

3) Bio. Z. 43, 44 [1912]. 4) l. c. S. 46. 5) Bio. Z. 53, 410 [1913].

6) Carl Neuberg, »Die Gärungsvorgänge und der Zuckerrumsatz der Zelle«. Verlag von G. Fischer, Jena, S. 13; Z. f. Gärungsphysiolog. 1, 118 [1912].

bindung, die nicht vergärbar ist, aus meiner Gärungstheorie vollständig aus. Ich konnte selbstverständlich nicht in einer vorläufigen Mitteilung, die ohnedies über das in den »Berichten« übliche Maß herausgewachsen ist, alle Arbeiten und Theorien berücksichtigen und besprechen. Das wird von mir in einer folgenden Mitteilung an anderer Stelle geschehen.

### 145. Bernardo Oddo: Über die Konstitution der Bisazophenolphthaleine und der farbigen Salze des Phenolphthaleins.

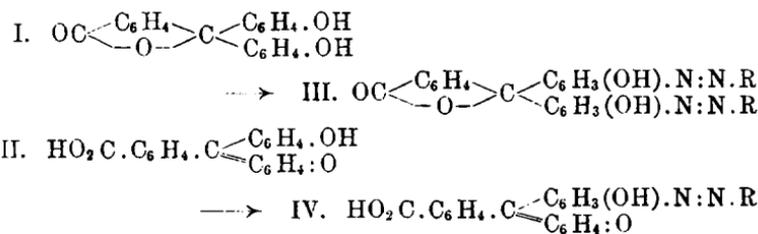
#### 3. Mitteilung über Phthaleine <sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 2. März 1914.)

In meiner zweiten Arbeit über die Konstitution der Phthaleine und ihrer Derivate prüfte ich die verschiedenen Formeln, welche den Alkalisalzen des Phenolphthaleins zur Erklärung des Farbwechsels erteilt worden sind, mittels einer bisher auf diesem Gebiete noch nicht angewandten Methode, nämlich durch Kupplung mit Diazoniumsalz.

Ich betonte besonders den diagnostischen Wert eines derartigen Reagens, welches lediglich auf die Kernwasserstoffe einwirkt und den Rest des Moleküls unverändert läßt, und dessen Einwirkung sich bei einer Reaktionstemperatur von 0° vollzieht.

Ausgehend von den beiden am meisten in Betracht kommenden Formeln, der Lactonformel (I) und der Chinonformel (II), bemerkte ich, daß man je nach der Zahl der in den beiden tautomeren Formeln enthaltenen Phenol-Hydroxyle entweder eine Bisazoverbindung (III) oder eine Monoazoverbindung (IV) zu erwarten hätte:



Nicht ausgeschlossen war dabei, daß sich je nach dem stöchiometrischen Verhältnis zwischen Alkali und Phthalein sowie nach der Verdünnung Mono- und Bisazokörper gleichzeitig bilden konnten, entsprechend einem etwa vorhandenen Gleichgewichtszustand zwischen lactoide und chinoide Form.

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen s. G. 42, II, 204 [1912]; 43, II, 175 [1913].