

Das schöne, hellgelbe Platinsalz, $\{(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\}_3\text{H}_2\text{PtCl}_6$, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Bei etwa 150° fängt es an, sich zu einer trüben, rötlichen Flüssigkeit zu zersetzen.

0.1175 g Sbst.: 7.4 ccm N (22° , 750 mm). — 0.1430 g Sbst.: 0.0236 g Pt.
 $\text{C}_{66}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{N}_6\text{PtCl}_6$. Ber. N 7.17, Pt 16.65.
 Gef. » 7.00, » 16.51.

350. N. Ishizaka:

Über Reaktionen des Dimethyl-phenacetoxims.

(Eingegangen am 18. Juli 1914.)

Genau nach der von Claus¹⁾ gegebenen Vorschrift wurde das *m*-Xylol mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in das 1.3-Dimethyl-4-acetophenon verwandelt (Ausbeute 40 g aus 50 g Xylol). Dies Keton wurde zu weiteren Versuchen gebraucht.

Dimethyl-phenacetoxim, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$.

Aus 30 g des Ketons ließ sich durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Mischung von 25 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 55 g Kali ein Oxim als dickes Öl gewinnen, welches den Siedepunkt von $153\text{--}155^\circ$ bei 15 mm Druck zeigte (Ausbeute 38 g). Es erstarrte zu Krystallen, die aus Petroläther in schönen Nadelchen von Schmp. $63\text{--}64^\circ$ anschießen.

0.1526 g Sbst.: 11.8 ccm N (21° , 756 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.71.

Durch Reduktion von 10 g Oxim in etwa 120 ccm absolutem Alkohol mit Natrium entstanden 9.7 g Dimethyl- α -phenäthylamin, $(\text{CH}_3)_2^{1,3}\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3]^4$, also in quantitativer Ausbeute. Zur Reduktion wurden etwa 8 g Natrium verbraucht. Die neue Base siedet bei $110\text{--}112^\circ$ unter 15 mm Druck und zieht aus der Luft sehr schnell Kohlensäure an. Ihre ätherische Lösung liefert beim Einleiten von trockener Salzsäure das schön krystallinische, in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat vom Schmp. $162\text{--}163^\circ$, das zur Analyse kam.

0.2118 g Sbst.: 0.1618 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. Cl 19.11. Gef. Cl 18.90.

¹⁾ B. 18, 1856 [1885]; 19, 230 [1886].

Das Acetylamino, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot[\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3]_4$, erhält man, wenn die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wird. Durch Zusatz von Wasser scheidet es sich in weißen Blättern ab, die zur Reinigung aus Alkohol-Äther umkrystallisiert werden und bei $101\text{--}102^\circ$ schmelzen.

0.1642 g Subst.: 0.4508 g CO_2 , 0.1325 g H_2O . — 0.1118 g Subst.: 7.4 ccm N (19° , 756 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$. Ber. C 75.35, H 8.97, N 7.33.

Gef. » 75.04, » 9.00, » 7.53.

Zur näheren Charakterisierung der Base wurde noch folgender Versuch ausgeführt.

Die Base wurde in verdünnt-essigsaurer Lösung (etwa 15%) mit Natriumnitrit in Dimethyl-phenacylacetat, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}\cdot(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CH}_3$, verwandelt und dieses mit verdünnt-alkoholischem Natron durch einstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zum Alkohol verseift.

Man erhielt das 4-Oxyäthyl-1.3-dimethyl-benzol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2$, vom Sdp. $124\text{--}125^\circ$ bei 14 mm Druck. Dieses wurde schon von Klages¹⁾ direkt durch Reduktion des Ketons erhalten und näher beschrieben. Klages gibt den Sdp. 118° bei 12 mm an.

0.1377 g Subst.: 0.4036 g CO_2 , 0.1181 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 79.95, H 9.39.

Gef. » 79.94, » 9.60.

Die Umlagerung des Oxims mit Phosphorpentachlorid in üblicher Weise ergab einen Körper, der in schön glänzenden Blättchen krystallisiert und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich ist und bei $129\text{--}130^\circ$ schmilzt.

0.1079 g Subst.: 82 ccm N (17° , 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.66.

Bei der Verseifung dieser Verbindung durch mehrstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure entstand weiter das Chlorhydrat einer Base, das beim Eindampfen sich in prachtvollen Blättern abschied und bei $235\text{--}236^\circ$ schmolz. Dieses wurde aus Alkohol und Äther wasserfrei erhalten und analysiert.

0.1536 g Subst.: 12.5 ccm N (24° , 750 mm). — 0.2396 g Subst.: 0.2172 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NCl}$. Ber. N 8.90, Cl 22.50.

Gef. » 8.96, » 22.43.

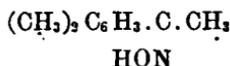
Aus diesem salzsauren Salz und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat habe ich den bei $129\text{--}130^\circ$ schmelzenden Körper zurückgewinnen können, der analysiert wurde.

0.1329 g Subst.: 10.3 ccm N (24° , 750 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.53.

¹⁾ B. 35, 2248 [1902].

Der Umlagerungskörper hat sich also als Acetylxyloid und zwar 4-Acetamino-1.3-xylool erwiesen (nach Willgerodt und Schmierer¹⁾ schmilzt er bei 127—128°, nach Nölting und Forel²⁾ bei 129°). Das Oxim besitzt nach der bekannten Theorie die Konfiguration:



Vorliegende drei Arbeiten wurden im Chemischen Institut von Hrn. Geheimrat Wallach in Göttingen ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine freundliche Anregung bestens danken möchte.

351. Oscar Loew: Bemerkungen über den Mechanismus der biologischen Oxydationsvorgänge.

(Eingegangen am 16. Juli 1914.)

Vor kurzem äußerte H. Wieland in seiner 3. Mitteilung über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge folgende Ansicht:

»Während man bisher fast allgemein die freilich unbewiesene Anschauung hatte, daß die im organischen Leben vor sich gehenden Oxydationen unter katalytischer Mithilfe von sauerstoff-aktivierenden Fermenten verlaufen, konnte ich für eine Reihe von Fällen einwandfrei sicherstellen, daß die Fermentwirkungen vielmehr in einer Aktivierung des Wasserstoffs bestehen, der dann gleich nascentem Wasserstoff an geeignete Wasserstoffacceptoren abgegeben wird.«

Hierzu möchte ich — bei aller Anerkennung der wertvollen Beiträge Wielands in dieser Richtung — bemerken, daß für die wichtigste und mächtigste aller biologischen Oxydationen in den lebenden Zellen, nämlich den Respirationsvorgang, die Annahme der Aktivierung von Sauerstoff wohl ein längst überwundener Standpunkt ist; denn ein aktivierter Sauerstoff würde eher das Protoplasma töten als Zucker zu Kohlensäure und Wasser verbrennen.

Pflüger³⁾ äußerte schon im Jahre 1870:

»Nicht auf der Aktivierung des Sauerstoffs beruht die Oxydation in den Zellen, sondern auf der spezifischen Beschaffenheit der Proteine in der lebenden Substanz. Sie sind es, welche die Aktivität besitzen und den Sauerstoff ohne vorherige Aktivierung der Atmung dienstbar machen.«

Über den Vorgang der Essiggärung des Alkohols äußerte sich Nägeli:

¹⁾ B. 38, 1473 [1905].

²⁾ B. 18, 2677 [1885].

³⁾ Pflügers Arch. 10, 300.