

15-proz. Natronlauge wirkt bei kurzem Kochen nicht auf ihn ein. Die Chlor-Spaltung in eisessigsaurer Suspension zeigt, der neuen Gruppe von Amidrazoncarbonsäurehydrazid-Abkömmlingen entsprechend, ein verändertes Gepräge. Bei fortschreitender Halogenzufuhr löst sich die Substanz ohne die allergeringste Stickstoffentwicklung. Die zum Schluß entstandene klare Lösung ist nur ganz schwach gelblich gefärbt. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich zunächst ein helles Öl aus, das sich beim Schütteln zu einem weichen, später erhärtenden Kuchen zusammenballt. Seine Mutterlauge ist klar. Um sie von geringen schneeweißen Flocken zu säubern, wird sie ausgeäthert. Im sauren wäßrigen Anteil befindet sich das aus der Arylhydrazongruppe des Amidrazons gebildete Diazoniumsalz.

Das zweite, wie oben abgesehiedene Spaltstück mit dem Pyrrolkern wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Oxalsäuremono- $[N$ -2.5-dimethyl-pyrrol-dicarbon säureester]-amid- $[2$ -chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure- $\{$ amid $\}$ löst sich beim Verreiben unschwer in konz. Salzsäure, ohne daß sich daraus später ein Chlorhydrat abscheidet. Hinzufügen von wenig Wasser genügt, um den unveränderten Körper wieder rein weiß abzuscheiden.

0.1375 g Sbst.: 0.2733 g CO_2 , 0.0677 g H_2O . — 0.1805 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 732 mm). — 0.1494 g Sbst.: 0.0468 g AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_5\text{Cl}$. Ber. C 54.34, H 5.65, N 15.11, Cl 7.65.
Gef. » 54.21, » 5.51, » 15.28, » 7.75.

79. Hermann Sallinger: Über die angeblichen diastatischen Eigenschaften des Formaldehyds.

[Aus dem Gärungschemischen Laboratorium der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 1. Februar 1919.)

Die Annahme Gertrud Wokers¹⁾, der Formaldehyd besitze diastatische Kraft, ist von W. v. Kaufmann²⁾ durch Versuche von großer Beweiskraft widerlegt worden.

Nachdem darauf Gertrud Woker in einer Erwiderung³⁾ ihren Befund aufrecht erhalten und den Versuchen W. v. Kaufmanns jede Beweiskraft abgesprochen hat, sollen hier neue Versuche mitgeteilt werden, welche geeignet sind, die Ergebnisse W. v. Kaufmanns zu bestätigen und einwandfrei nachzuweisen, daß der Formaldehyd keinerlei diastatische Eigenschaften besitzt.

¹⁾ B. 49, 2311 [1916]. ²⁾ B. 50, 198 [1917]. ³⁾ B. 50, 679 [1917].

Den schwerwiegendsten Einwand v. Kaufmanns, daß nämlich das Drehungsvermögen der Stärke nach viertägiger Digestion in ca. 12-proz. Formaldehyd-Lösung bei 37° vollkommen intakt bleibt, während bei diastatischer Einwirkung eine Abnahme hätte stattfinden müssen, übergeht Woker mit Stillschweigen.

Zunächst wurde nun zur Prüfung dieser Frage ein polarimetrischer Versuch ausgeführt:

Eine 1.51-proz. Lösung von Amylodextrin (Lintner) wurde mit (der Hälfte ihres Volumens) 39-proz. Formaldehyd versetzt:

Drehung sofort nach Zugabe des Formaldehyds: 5° 37'

Drehung nach 44-stündiger Digestion: 5° 37'

im 2-dm-Rohr.

Es war also nicht der geringste Abbau erfolgt. Das Amylodextrin (Lintner) wurde gewählt, weil es klare, leicht polarisierbare Lösungen gibt und infolge seines hohen Dispersitätsgrades diastatischen Einflüssen besonders leicht zugänglich ist.

Die Jodreaktion zeigte nach der Einwirkung scheinbar die Achroodextrinstufe an. Es ist zuzugeben, daß die Erklärung der Pseudojodreaktionen von Stärke-Formaldehyd-Reaktionsgemischen keineswegs einfach ist, aber mit allen ihren Einwänden gegen die von v. Kaufmann gezeigte Wiedererzeugung der Jodstärkereaktion in formaldehydhaltigen Stärkelösungen macht Woker eigentlich nur das Zugeständnis, daß die Jodreaktion in Formaldehyd-Stärke-Reaktionsprodukten weder das Maß noch überhaupt der zulässige Indicator für den von ihr angenommenen diastatischen Stärkeabbau durch Formaldehyd ist. Es will mir aber scheinen, als habe Woker in ihrer ersten Mitteilung über den Formaldehyd als Diastasemodell¹⁾ der Jodreaktion eine wesentliche Bedeutung zugeschrieben sowohl als Indicator als auch als Maß des Stärkeabbaues durch Formaldehyd, ganz im Sinne der Jodreaktion beim Abbau durch Diastase.

Wenn bei Stärke-Verzuckerungsgemischen mit Diastase der achromatische Punkt wirklich erreicht ist, so ist die gesamte Stärke bis mindestens zur Achroodextrinstufe gespalten. Die Jodreaktion ist also beim Stärkeabbau durch Diastase ein relativ ziemlich konstantes Maß für den Verzuckerungsgrad. Überschüssiger Jodzusatz ruft keine Nachbläuung hervor. Durch Säurezusatz wird ebenfalls die Jodstärkereaktion nicht wieder hervorgerufen. Beides geschieht aber bei Formaldehyd-Stärke-Reaktionsgemischen, die scheinbar auf der Achroodextrinstufe angelangt sind. Diese Tatsache hätte Woker von vornherein abhalten sollen, die Jodreaktion in Formaldehyd-Stärke-Re-

¹⁾ B. 49, 2311 [1916].

aktionsgemischen in Parallele zu setzen mit der Jodreaktion von diastatischen Stärke-Verzuckerungsgemischen. Erstere sagt über einen eventuellen Abbau der Stärke durch Formaldehyd nicht das geringste aus. Die Einwände Wokers gegen die Art der Wiederherstellung der Jodstärkereaktion durch v. Kaufmann sind ganz unerheblich, da sie vom eigentlichen Kernpunkt der Streitfrage abirren.

Gegen die Heranziehung des Befundes von Somlo u. Laczloffy¹⁾, daß eine 2—5-proz. Formaldehyd-Lösung nicht nur die Diastase nicht schädige, sondern sogar in ihrer Wirkung zu beschleunigen vermöge, »zugunsten der Auffassung, daß der Formaldehyd tatsächlich Modelleigenschaften der Diastase besitzt«, läßt sich ein rein formaler Einwand erheben. Es ist dabei ganz belanglos, ob der Befund von Somlo und Laczloffy den Tatsachen entspricht oder nicht, auf keinen Fall läßt er sich aber erklären, wie Woker dies tut, wenn sie sagt:

»Da Formaldehyd ein heftiges Enzymgift ist, so ist wohl die zugrunde liegende Beobachtung dahin zu interpretieren, daß zwar die Diastase zerstört, aber die gleichsinnige und hier offenbar stärkere hydrolytische Wirkung des Formaldehyds zur Beobachtung gekommen ist.«

Durch die Einfügung des Wortes »hier« beweist Woker, daß sie sich selbst dunkel eines Widerspruchs bewußt ist. Nach obigem Erklärungsversuch besäße also der Formaldehyd ungleich größere diastatische Kraft als die Diastase selbst, während doch Woker andererseits mehrmals hervorhebt, daß die Diastasemodell-Eigenschaften des Formaldehyds nicht sehr ausgeprägt seien.

Wenn nun zwar erwiesen ist, daß die Pseudoachroo- bzw. Pseudoerythro-Jodreaktion von Formaldehyd-Stärke-Reaktionsgemischen über den formaldehydischen Stärkeabbau nicht das geringste aussagt, so ist damit allein doch noch nicht bewiesen, daß ein solcher überhaupt nicht stattfindet.

Beweise für die enzymatische Indifferenz des Formaldehyds gegenüber Stärke können nun sein:

1. kein Rückgang der Drehung;
2. Fehlen jeder Reduktion gegen Fehlingsche Lösung, welche auf eine Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke zurückgeführt werden könnte.

Der erste Beweis wurde bereits von v. Kaufmann erbracht und von mir an Amylodextrin (Lintner) bestätigt.

¹⁾ Österreich. Chemikerztg. 7, 126.

Der zweite Beweis gestaltet sich sehr schwierig und erscheint auf den ersten Blick überhaupt nicht erbringbar, da einerseits sowohl das Substrat (die gebräuchliche lösliche Stärke) als auch das Agens (der Formaldehyd) auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirken, andererseits der Formaldehyd nach erfolgter Einwirkung nicht leicht quantitativ entfernt werden kann.

v. Kaufmann erwähnt in einer Notiz über die reduzierenden Eigenschaften der löslichen Stärke¹⁾, daß alle ihm zu Händen gekommenen löslichen Stärkearten Reduktion gezeigt hätten. Nach eigenen Erfahrungen muß ich bestätigen, daß die Mehrzahl aller löslichen Stärkearten (seien sie nun durch Einwirkung verdünnter Säuren oder durch Erhitzen unter Druck hergestellt) mehr oder weniger stark reduzieren. Die lösliche Stärke (Lintner) reduziert nur schwach ($R = 0.8\%$ Maltose bei der Reduktionsbestimmung nach Kjeldahl).

Es gibt aber eine lösliche Stärkeart, die absolut reduktionslos ist, nämlich die nach der Methode von Wolff und Fernbach²⁾ hergestellte. Sie steht dem nativen Zustand näher als die gebräuchlichen Arten von löslicher Stärke, was sich schon darin zeigt, daß ihre Lösungen nicht so leicht beweglich sind, wie die Lösungen der löslichen Stärke (Lintner).

Die Darstellung der löslichen Stärke (Wolff-Fernbach) ist in Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden beschrieben und lautet:

»Man behandelt Stärke eine halbe Stunde mit 1^o/₁₀₀-iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, wobei ein Teil der vorhandenen Kalksalze gelöst wird. Nach vollständigem Auswaschen wird die Masse bei 30° getrocknet und 8—10 Tage auf 46° oder 1½ Stdn. auf 100—110° erhitzt. Dabei bleibt die äußere Form der Körner normal. Wird die Darstellung bei 46° vorgenommen, so entstehen weder reduzierende Zucker noch Dextrine, hat man bei der Darstellung auf 100° erhitzt, so bilden sich Spuren der erwähnten Substanzen.«

Da die Lösungen der bei 46° hergestellten löslichen Stärke alkalische Kupferlösung nicht reduzieren, erschien die lösliche Stärke (Wolff-Fernbach) als ein sehr geeignetes Substrat zur Untersuchung der Frage, ob der Formaldehyd diastatische Eigenschaften besitzt.

Zuerst wurde folgender Versuch ausgeführt:

300 ccm einer 1^o/₁₀₀-igen Auflösung von löslicher Stärke (Wolff-Fernbach) wurden mit 100 ccm einer 39-prozentigen Formaldehyd-

¹⁾ Bio. Z. 78, 371 [1917].

²⁾ J. Wolff und A. Fernbach, De quelques circonstances, qui influent sur l'état physique de l'amidon. C. r. 150, 1403—1406 [1905].

lösung versetzt und 12 Stdn. im Brutschrank bei 38° stehen gelassen. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch zur Verjagung des Formaldehyds längere Zeit (etwa 6 Stdn.) unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf dem Wasserbade erhitzt und schließlich unter Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit ca. 25 ccm Wasser aufgenommen und zur Reduktionsbestimmung nach Kjeldahl verwendet. Es konnten nur Spuren von Reduktion nachgewiesen werden, die aber offenbar auf Reste von Formaldehyd, der sich nicht ganz entfernen läßt, zurückzuführen sind. Die alkalische Lösung wies nach dem Kochen Formaldehydgeruch auf. Beim Eindampfen von Formalin polymerisiert sich der Formaldehyd teilweise zu Trioxymethylen, das sich unter dem Einfluß des Alkalis der Fehlingschen Lösung wieder zu Formaldehyd depolymerisiert.

Um den irreführenden Einfluß des Formaldehyds bei der Reduktionsbestimmung vollkommen auszuschalten, wurde nun folgende Versuchsanstellung gewählt, welche sich an die Lintnersche Bestimmung des Fermentativvermögens¹⁾ anlehnt:

In eine Reihe Reagensgläser, die im Reischauer-Stern angeordnet waren, wurden je 10 ccm einer 2-prozentigen Lösung von löslicher Stärke (Lintner) gegeben. Hierauf erhielt das erste Reagensglas einen Zusatz von 5 ccm 19-prozentiger Formaldehydlösung und jedes folgende 5 ccm einer Formaldehydlösung von der halben Konzentration der vorhergegangenen (Stern I).

Eine zweite Reihe Reagensgläser wurde statt der Stärkelösung mit je 10 ccm Wasser beschickt. Der Formaldehydzusatz war der gleiche wie bei Stern I (Stern II).

Die Gläser beider Sterne wurden mit Korken dicht verschlossen und die Sterne in einen auf 39° eingestellten Thermostaten gebracht. Nach 12-stündiger Digestion erhielt jedes Glas einen Zusatz von 5 ccm Fehlingscher Lösung. Die Sterne wurden hierauf gleichzeitig in stark kochende Wasserbäder gestellt und eine halbe Stunde darin belassen.

Nach der Erhitzung boten die beiden Gläserreihen annähernd das gleiche Bild. Eine steigende Proportionalität zwischen Formaldehydzusatz und Reduktion konnte nicht festgestellt werden. Die Flüssigkeiten von je zwei einander entsprechenden Gläsern jeder Reihe wurden nach der Abkühlung und nach dem Absitzen des Kupferoxyduls im Kolorimeter von C. J. Lintner²⁾ auf ihren Kupfergehalt verglichen. In keinem Falle konnte in den stärkehaltigen Röhren

¹⁾ Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1885, S. 281.

²⁾ Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1892, S. 213.

ein geringerer Kupfergehalt, also eine größere Reduktion, festgestellt werden als in den stärkefreien, eher das Gegenteil.

Hiermit dürfte wohl der Beweis der enzymatischen Indifferenz des Formaldehyds gegenüber Stärke erbracht sein.

Auf den Nachweis von Zucker und Dextrin in Formaldehyd-Stärke-Reaktionsgemischen durch H. Maggi und G. Woker¹⁾ einzugehen, erübrigt sich. Es kann sich dabei unmöglich um diastatische Abbauprodukte der Stärke gehandelt haben.

80. Erwin Ott: Zur Kenntnis einfacher Cyan- und Cyanurverbindungen.

I. Über das Hexacyan (Cyanurcyanid).

[Aus dem Chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 3. Februar 1919.)

Zu den charakteristischen Reaktionen einfacher Cyanverbindungen, die auf der Additionsfähigkeit der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung beruhen, gehört ihre Polymerisation. In zahlreichen Fällen entstehen dabei trimere Polymerisationsprodukte, indem drei Cyangruppen unter Bildung des Cyanur-Rings zusammentreten. Außer den klassischen Beispielen, dem Chlorcyan und der Cyansäure und ihren Estern, gehören zu diesen auch die Cyan-ameisensäureester und solche Nitrile, bei welchen an dem der Cyangruppe benachbarten Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom vorhanden ist. Dagegen ist bisher bei den beiden wichtigsten der einfachen Cyanverbindungen, der Blausäure und dem Dicyan, kein der Cyanur-Reihe angehörendes Polymerisationsprodukt bekannt geworden. Bei der Blausäure wurde, außer einem dimolekularen Polymeren, das trimere Aminomalonsäurenitril erhalten. Dagegen kennt man vom Dicyan nur das Paracyan, eine amorphe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung, als Polymerisationsprodukt, dem nach den physikalischen Eigenschaften wahrscheinlich ein hohes Molekulargewicht zugeschrieben werden muß. Da aber das Dicyan keinen Wasserstoff enthält, war zu vermuten, daß auch ihm, wie den Nitrilen ohne α -Wasserstoffatome, ein Polymeres in der Cyanur-Reihe entspricht. Daß es bei der Polymerisation des Dicyans nicht beobachtet worden ist, konnte seinen Grund darin haben, daß es unter den Bedingungen, die eine

¹⁾ B. 50, 1188 [1917]; 51, 790 [1918]