

meinen der Aschengehalt zu 2—5% bestimmt worden. Die von Willstätter und seinen Mitarbeitern dargestellten Präparate weisen hinsichtlich des Aschengehaltes starke Variationen auf. Die besten Präparate, welche von Willstätter, Graser und Kuhn beschrieben worden sind, hatten somit die Aschengehalte 3.90, bzw. 15.37%, während ein anderes Präparat vom Minutenwert 0.5 nur 1.34% Asche enthielt. Wir finden somit, daß die Verunreinigungen den Aschengehalt auch bei hohen Reinheitsgraden stark beeinflussen. Bei der Anstellung spezieller physikalisch-chemischer Untersuchungen war es für uns notwendig, ein möglichst aschenfreies Präparat zu benutzen, und bei der Reinigung wurde deshalb die schließliche Dialyse besonders lange fortgesetzt.

Das Präparat XVa AKA, welches nach der letzten Elution 11 Tage dialysiert worden war, zeigte hierauf einen If-Wert von 242 und einen Aschengehalt von 5%. Nach Eindunsten im Vakuum veränderte sich die Aktivität nicht, sondern If war immer noch 242. Die 2.2-proz. Lösung wurde hierauf während einer weiteren Woche der Dialyse unterworfen. Dadurch sank die Aktivität auf 213. Ein Teil der aktiven Saccharase konnte in der äußeren Flüssigkeit nachgewiesen werden. Die nunmehr 1.56-proz. Lösung war indessen nun in so hohem Grad von verunreinigenden Salzen befreit worden, daß der Aschengehalt nur mehr 0.13% betrug. Hieraus geht deutlich hervor, daß der bisher gefundene hohe Aschengehalt der Saccharase-Präparate auf Verunreinigungen zurückzuführen ist; die Saccharase selbst hat in den bisher erhaltenen Reinheitsgraden einen minimalen Aschengehalt. Ob derselbe ganz oder teilweise verunreinigenden Salzen zuzuschreiben ist, können wir noch nicht entscheiden. Wir haben unser von den verunreinigenden Elektrolyten zum größten Teil befreites Präparat zur orientierenden Bestimmung der bisher noch unbekanntenen sauren und basischen Dissoziationskonstante, K_a und K_b der Saccharase benutzt, und geben die bis jetzt erhaltenen Werte an:

$$K_a = 10^{-7} \quad K_b = 10^{-11}.$$

Daraus würde sich der iso-elektrische Punkt der Saccharase für 20° zu $\text{pH} = 5$ berechnen.

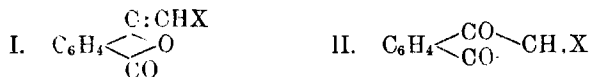
51. S. Gabriel, Leo Kornfeld und Carl Grunert:

Zur Kenntnis ungesättigter Lactone.

[Aus d. Berl. Univ.-Laborat.]

[Eingegangen am 11. Dezember 1923.]

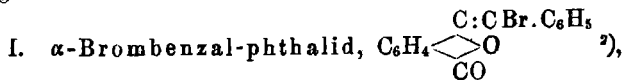
Es ist seit langem¹⁾ bekannt, daß unter dem Einfluß des Na-Alkohols ungesättigte Lactone (I) in Diketo-hydrinden (II) sich



umlagern. Wir haben untersucht, wie sich unter gleichen Umständen derartige in der Seitenkette bromierte Lactone verhalten, und haben Körper gewählt, welche für X ein Phenyl resp. *p*-Xylyl oder ein Methyl enthalten.

¹ B. 26, 951 [1893].

Die Ergebnisse sind nachstehend kurz beschrieben.



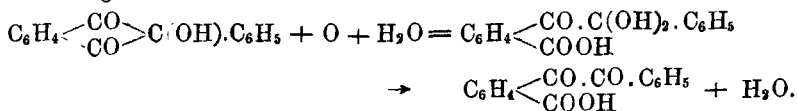
ist bisher wegen seiner leichten Zersetzbarkeit noch nicht isoliert worden. Wir erhielten es wie folgt rein: Benzal-phthalid-dibromür wird im Kohlensäure-Strom auf 145—150° solange erhitzt, als noch Bromwasserstoff (neben etwas Brom) entweicht. Die anfangs geschmolzene, dann krystallinisch erstarrte Masse krystallisiert aus dem etwa 2.5-fachen Volumen heißen Chloroform in vierseitigen Blättchen vom Schmp. 193° ($C_{15}H_9O_2Br$: ber. Br 26.58; gef. Br 26.89). Es muß vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden. Da es sich zeigte, daß die Einwirkung des Na-Methylats zu demselben Produkt führt, das man mit dem gleichen Reagens aus dem Dibromür erhält, wurde der Bequemlichkeit halber für die Gewinnung größerer Mengen des betr. Produktes das Dibromür benutzt.

Dabei verlief die Operation folgendermaßen: 5 g fein gepulvertes Dibromür wurde unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2 g Na in 100 ccm Methylalkohol ca. $\frac{1}{2}$ Stde. in geschlossener Flasche geschüttelt, dann mit 150 ccm kaltem Wasser versetzt und solange Kohlensäure eingeleitet, bis die rotgelbe Lösung zu einem eigelben, feinkörnigen Brei erstarrt war. Er wird scharf abgesogen, mit einer kleinen Menge ausgekochten Wassers ausgewaschen, in ca. 15 ccm Alkohol schnell gelöst und die Lösung unter Luftabschluß erkalten gelassen; sie erstarrt zu einem Brei gelber Nadeln, die man im Vakuum bei 70° trocknet. Sie schmelzen im Vakuum bei 192° und sind das erwartete

Phenyl-oxy-diketo-hydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(OH).C_6H_5$.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 75.63, H 4.20. Gef. C 75.38, 75.84, H 4.40, 4.26.

Die Substanz gibt mit fixem Alkali eine gelbe Lösung, die Fehling'sche Lösung stark reduziert und aus der durch mehr Alkali ein gelbes Kaliumsalz ausfällt. In Ammoniak ist sie nur wenig löslich. An der Luft stehen gelassen, verblaßt die alkalische Lösung allmählich fast völlig, indem sie nachweislich Sauerstoff absorbiert. Die entfärbte Lösung gab nun angesäuert eine gelbe krystallinische Fällung, welche nach dem Umkrystallisieren bei 140—141° schmolz und sich durch Schmelzpunkt, Analysen und Verhalten als Benzil-o-carbonsäure, $HO_2C.C_6H_4.CO.CO.C_6H_5$, erwies. Ihre Entstehung aus dem Phenyl-oxy-diketo-hydrinden versteht sich im Sinne folgenden Schemas:



Das Phenyl-oxy-diketo-hydrinden verliert begreiflicherweise seine Alkali-löslichkeit, wenn der Hydroxyl-Wasserstoff durch Alkyl ersetzt wird: so erhält man z. B. das indifferente

Phenyl-methoxy-diketo-hydrinden, $C_6H_4(CO)_2C(OCH_3).C_6H_5$, — aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 114° —, wenn die aus Benzal-phthalid-dibromür und Na-Methylat hergestellte rote Lösung mit Methylsulfat oder Jodmethyl erwärmt wird.

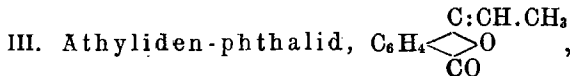
²⁾ S. Gabriel, B. 17, 2527 [1884].

Während, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, das Na-Methylat schon in der Kälte auf Brom-benzal-phthalid wirkt, wird letzteres von Wasser selbst beim Kochen nicht merklich angegriffen, wohl aber geht es durch kochende etwa 20-proz. wäßrige Kalilauge unter Braunfärbung in Lösung. Salzsäure fällt aus ihr ein Harz; das ätherische Extrakt liefert ein Öl, das sich in Kalilauge löst und mit überschüssiger Lauge in ein krystallisches Kaliumsalz verwandelt. Die daraus isolierte Säure erwies sich als Benzhydrol-dicarbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$; deren Bildung ist so zu verstehen, daß Brombenzal-phthalid durch Kali zunächst Benzoin-carbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, liefert und diese sich zu Benzil-carbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, oxydiert, die unter Benzil-Umlagerung die obige Benzhydrol-dicarbonsäure ergibt³⁾.

II. α -Brom-*p*-xylal-phthalid, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CBr} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$, wurde nicht isoliert, sondern man benutzte das nach Schmelzen des *p*-Xylal-phthalid-dibromürs vom Schmp. 150° ⁴⁾ verbleibende Rohprodukt. Die weitere Verarbeitung war genau so wie die der vorbeschriebenen Phenylverbindung und führte zur

p'-Methyl-benzil-*o*-carbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp. 143° .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 71.64, H 4.48. Gef. C 71.58, H 4.56.



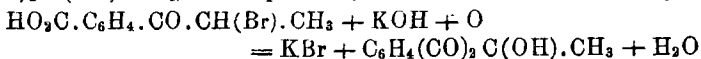
wurde durch Alkali in Propiophenon-*o*-carbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, verwandelt und diese (2.6 g) mit Brom (2.5 g) in Eisessig erwärmt bis zur Entfärbung, dann der Eisessig bei 60° im Vakuum abdestilliert, der bald erstarrte Rückstand aus 3 ccm Benzol in Nadeln vom Schmp. 110° erhalten. Sie sind

α -Brom-propio-phenon-*o*-carbonsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_3$, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$. Ber. Br 31.13. Gef. Br 31.22.

Sie ist leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Petroläther löslich. Mit Kalilauge gibt die Säure eine gelbe Lösung, aus der Salzsäure ein krystallinisches Produkt fällt, das aus 50-proz. Alkohol in Nadeln anschießt. Der Körper verschmiert an der Luft unter starker Selbsterhitzung und wird daher aus seiner Lösung in Alkali unter Luftabschluß durch Kohlensäure gefällt, schnell abgesogen und im Hochvakuum bei 60° getrocknet. Nach der Analyse hat er die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 68.18, H 4.54. Gef. C 68.45, 68.25, H 4.37, 4.55.

Demnach ist er als Methyl-oxy-diketo-hydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, anzusprechen, also nach der Gleichung:



entstanden.

Der Körper reduziert stark Fehlingsche Lösung. Beim Stehen an der Luft oxydiert er sich, indem er stechend riechende Dämpfe entwickelt, die offenbar aus Acetaldehyd resp. Essigsäure bestehen. Derselbe Zerfall war beim Kochen der Substanz mit Wasser zu beobachten, wobei ein saures Destillat, das ammoniak-

³⁾ vergl. Graebe und Juillard, B. 21, 2004 [1888].

⁴⁾ Ruhemann, B. 24, 3968 [1891].

liche Silberlösung reduziert, erhalten wurde, während im Kolben Phthalsäure verblieb.

α, α -Dibrom-propioiphenon-*o*-carbonsäure,
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$,

wird genau so wie die Monobromverbindung nur mit der doppelten Brommenge bereitet und krystallisiert aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 140°
 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 47.61. Gef. Br 47.3.

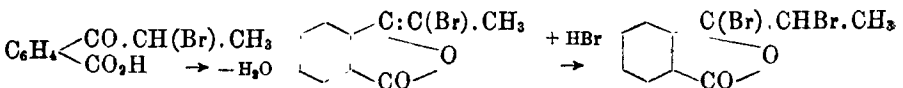
Sie ist leicht in Holzgeist, mäßig in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther löslich.

Mit Wasser andauernd gekocht, gibt sie eine Lösung, die Fehlingsche Lösung reduziert und, mit essigsauerm Phenyl-hydrazin erwärmt, ein Phenyl-hydrazon $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$, das aus Eisessig in viereckigen Platten anschießt und bei 219° unter Dunkelrotfärbung schmilzt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 68.08, H 4.96, N 9.93. Gef. C 67.90, H 5.40, N 10.08.

Es hat offenbar die Formel $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ oder $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$ und ist leicht in Holzgeist, mäßig in Petroläther und Benzol löslich.

Wird 0.5 g α -Brom-propioiphenon-*o*-carbonsäure mit 4 ccm HBr-gesättigtem Eisessig im Rohr 5 Min. auf 50° , dann 15 Min. auf 80° erwärmt, so senkt sich ein gelbbraunes Öl zu Boden; dies wird, mit Alkohol angerührt, krystallinisch und liefert aus wenig Alkohol rhombische Krystalle vom Schmp. $97-99^\circ$, welche die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ besitzen (ber. Br 50, gef. Br 49.72) und nach den bei der Acetophenon-carbonsäure gemachten Erfahrungen⁵⁾ offenbar Äthyliden-phthalid-dibromür sind:



Im Anhang mögen einige

Abkömmlinge der Phthaliden-essigsäure

kurz beschrieben werden.

$\text{C} : \text{CH} \cdot \text{COCl}$

Das Chlorid der Säure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} <> \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$, gewinnt man, wenn ein Ge-

misch äquimolarer Mengen der Säure und PCl_5 mit etwas POCl_3 im Siedekolben erwärmt wird; bei 125° tritt völlige Lösung ein; nun wird POCl_3 im Vakuum bei 60° abdestilliert und der Rückstand mit Benzol umkrystallisiert. Das neue Chlorid bildet lange, flache Nadeln vom Schmp. 158° .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 17.02. Gef. Cl 16.96.

Aus dem Chlorid gewinnt man mit wenig Methyl- resp. Äthylalkohol die entsprechenden Methyl- resp. Äthylester; ersterer, $\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, bildet viereckige Blätter, die bei 168° unter Rotfärbung schmelzen, letzterer, $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, stellt Krystalle vom Schmp. $132-134^\circ$ dar.

Kocht man das Chlorid dagegen mit überschüssigem Alkohol, so bilden sich unter Aufnahme eines zweiten Mols Alkohol die Dialkylester der Benzoyl-essig-*o*-carbonsäure $\text{RO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{R}$, von denen der Diäthylester, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$, ein bei 4 mm destillierbares Öl ist, der Dimethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$, in schiefl abgeschliffenen Säulen vom Schmp. 73° anschießt. Beide geben mit Eisenchlorid Rotfärbung.

⁵⁾ S. Gabriel, B. 40, 73 [1907].

Mit Kalilauge bei 0° verrieben, löst sich der Dimethylester langsam auf, dann scheidet sich ein gelbes Kaliumsalz ab, aus dem Salzsäure Diketo-hydrinden-carbonsäure-methylester, $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2CH_3$, niederschlägt. Er fällt aus Ligroin als feines Krystallpulver aus, färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrot und kann auch aus dem oben beschriebenen isomeren Phthalyl-essigsäure-methylester vom Schmp. 168° durch Umlagerung mit Na-Methylat erhalten werden. Aus dem Diäthylester wird in gleicher Weise der bereits bekannte Diketo-hydrinden-carbonsäure-äthylester vom Schmp. 76° gewonnen.

52. Rudolf Wilkendorf und Max Trénel: Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-alkohole (II).

[Aus d. Preuß. Geol. Landesanstalt.]

(Eingegangen am 27. November 1923.)

In diesen »Berichten«¹⁾ haben wir das 2-Chlor-2-nitro-äthanol beschrieben. Maas hat die Anlagerungsfähigkeit des Brom-nitro-äthanol studiert²⁾ und gefunden, daß dieses Formaldehyd und Acetaldehyd anzulagern vermag. An Chlor-nitro-äthanol konnten wir außer den beiden vorgenannten Aldehyden³⁾ auch Propionaldehyd ohne Schwierigkeit anlagern.

Versuche, höhere Aldehyde anzulagern, sind bisher fehlgeschlagen. Mit Hilfe der Natriumverbindung des 2-Chlor-2-nitro-äthanol dagegen ist es möglich, höhere einwertige Nitro-alkohole darzustellen.

Nach unserer früheren Untersuchung enthält Natrium-chlor nitro-äthanol 2 At. Natrium, das eine am Nitro-methan-Kohlenstoffatom, das zweite an der Hydroxylgruppe⁴⁾. Das an der Nitrogruppe stehende Natrium läßt sich gegen Alkyl austauschen; durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht so das 2-Chlor-2-nitro-propanol-(1), welches in feinen Nadeln krystallisiert, während das von Henry dargestellte isomere 1-Chlor-1-nitro-propanol-(2), $CH(Cl)(NO_2).CH(OH).CH_3$, flüssig ist⁵⁾. Wir hatten erwartet, daß auch das Natrium der Hydroxylgruppe mit Jodalkyl reagieren würde; da wir jedoch keinen Nitro-äther isolieren konnten, müssen wir annehmen, daß das Alkoholat-Natrium beim Lösen in Methylalkohol abgespalten wird und das Natrium-chlor-nitro-äthanol in methylalkoholischer Lösung mit freier Hydroxylgruppe vorliegt. In der Tat reagiert die Lösung stark alkalisch.

Durch Nitriersäure wird das Chlor-nitro-äthanol ebenso wie die Bromverbindung fast quantitativ in seinen Salpetersäure-ester übergeführt, der im Dunkeln beständig ist, falls beim Nitrieren niedrige Temperaturen eingehalten worden sind. Beim schnellen Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme detoniert er mit großer Heftigkeit unter Zertrümmerung des Gefäßes. Er ist anscheinend schlag- und stoßsicher und bleibt bei -20° flüssig. Das nähere Studium des Esters führte uns auf das bisher unbekannt 1-Chlor-1-nitro-äthylen.

1) B. 56, 611 [1923]. 2) R. 17, 386; C. 1899, I, 179.

3) Über Anlagerung von Formaldehyd vergl. B. 56, 611 [1923].

4) R. Wilkendorf u. M. Trénel, B. 56, 614 [1923].

5) Henry, Bl. [3] 13, 999 [1896]. 6) Maas, R. 17, 386; C. 1899, I, 179.