

Derivate über, die nach jeder Richtung hin übereinstimmten mit den aus entsprechenden [Arylamin-azo]-acetylaceton-Kombinationen gewonnenen Hydrazin-, Phenylhydrazin- und Hydroxylamin-Kondensationsprodukten.

Zum Schluß bewiesen wir noch direkt das Vorhandensein der Enolgruppe im [Arylamin-azo]-acetylaceton durch Herstellung entsprechender Metallsalze: 0.2 g metallisches Natrium wurden in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und mit der Lösung von 1 g [*p*-Toluidin-azo]-acetylaceton in 30 ccm absol. Äther vermischt, wobei sich die Flüssigkeit intensiv orange färbt. Nach einiger Zeit fällt ein orangeroter Niederschlag aus (Schmp. 228°, 0.85 g Ausbeute), der in indifferenten organischen Solvenzien unlöslich ist und durch Wasser hydrolytisch gespalten wird.

0.0348 g Stbst.: 0.0258 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.3228 g Stbst.: 0.1011 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na (240). Ber. Na 9.57. Gef. Na 9.87, 9.9.

Cu-Salz des [*p*-Toluidin-azo]-acetylacetons: Grünbraune bis eisengraue Schüppchen, bei 191° schmelzend. Ausbeute 0.8 g aus 1 g. Es wird durch Wasser gespalten, löst sich dunkel-braunrot in Chloroform.

0.2126 g Stbst.: 0.0332 g Cu. — C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cu (498). Ber Cu 12.78. Gef. Cu 12.48.

### 258. Alexander Kiesel: Richtigstellung des Schmelzpunktes der Cerotinsäure.

[Aus dem Timiriaseff-Forschungsinstitut zu Moskau.]

(Eingegangen am 4. Mai 1925.)

Wenn man eine graphische Darstellung der Veränderung der Schmelzpunkte in der homologen Reihe der gesättigten unverzweigten natürlichen Fettsäuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl vornimmt, muß es auffallen, daß die Cerotinsäure, deren Schmelzpunkt zu 78—79.5° angegeben wird<sup>1)</sup>, nicht gut in die Reihe hineinpaßt. Dasselbe trifft auch für Behensäure zu, da für diese neben dem in die Reihe gut hineinpassenden Schmelzpunkt 80—82° auch die Schmelzpunkte 77° und sogar 84° angegeben werden<sup>2)</sup>.

Freilich haben wir bisher Beweise für die unverzweigte Verkettung der Kohlenstoffatome und die α-Stellung der Carboxylgruppe nur für die Fettsäuren bis C<sub>22</sub>; es ist aber doch höchst wahrscheinlich, daß die öfter in Pflanzen und Tieren aufgefundenen höheren Fettsäuren, besonders Cerotin- und Melissinsäure, derselben Reihe angehören.

Während einer Untersuchung von Sporen zweier Farne, nämlich *Aspidium filix mas* und *Asplenium filix femina*, gelang es mir, in diesen Cerotinsäure nachzuweisen, deren Schmelzpunkt bei 85—85.5° lag. Dieser Schmelzpunkt paßt recht gut in die Kurve der Schmelzpunkte hinein, wie aus der beifolgenden Zeichnung zu ersehen ist, und muß dem richtigen Schmelzpunkt der Cerotinsäure, C<sub>26</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, mit gerader Verkettung der Kohlenstoffatome und α-Stellung der Carboxylgruppe entsprechen.

Der Cerotinsäure-Gehalt der Sporen von *Aspidium filix mas* betrug 3.95% des Trocken-Gewichts der Sporen, derjenige der Sporen von *Asplenium filix femina* ca. 2%; aus 117.9 g Trocken-Gewicht der ersteren wurden 4.66 g,

<sup>1)</sup> B. Brodie, A. 67, 180 [1848]; R. Henriques, B. 30, 1415 [1897]; vergl. Beilstein, Handb. d. Organ. Chem. 2. Bd. [1920]. Im Biochemischen Handlexikon, Bd. 1, 2. H., S. 1020, ist irrümlicherweise unter Hinweis auf Henriques der Schmp. 82.5° angegeben. Henriques gibt 78.5° an.

<sup>2)</sup> vergl. Beilstein.

aus 42.7 g lufttrockner Sporen der letzteren wurden 0.85 g Cerotinsäure erhalten. Die Cerotinsäure mußte wohl in den untersuchten Farn-Sporen den alleinigen Bestandteil ihres Wachsüberzuges bilden.

Die Abscheidung der Cerotinsäure gelang spielend leicht. Die Sporen wurden zuerst im Extraktions-Apparat mit Äther ausgezogen und dann erschöpfend mit Alkohol ausgekocht. Bei teilweisem Verjagen des Äthers aus dem Äther-Extrakt und bei bloßem Abkühlen der alkoholischen Lösungen krystallisierte die Cerotinsäure in kleinen, mikroskopischen, fast analysereinen Nadelchen aus. Aus den Mutterlaugen konnten noch weitere Mengen erhalten und von dem flüssigen Öl leicht abgetrennt werden. Einmal aus Alkohol umkrystallisiert, gab die Cerotinsäure schon bei wiederholtem Umkrystallisieren den oben angegebenen, nicht mehr wechselnden Schmelzpunkt und war analyserein.

Cerotinsäure aus *Aspidium filix mas.*

0.0716 g, in 20 ccm Alkohol heiß gelöst, erforderten 18.2 ccm  $n_{100}$ -Natronlauge. Dies entspricht dem Molekulargewicht 393.4 statt dem theoretischen 396.5.

0.3018 g Stbst.: 0.8706 g  $\text{CO}_2$ , 0.3584 g  $\text{H}_2\text{O}$  (oder 0.2374 g C, 0.0402 g H). —  
0.1680 g Stbst.: 0.4838 g  $\text{CO}_2$ , 0.1992 g  $\text{H}_2\text{O}$  (oder 0.1319 g C, 0.0223 g H).

Cerotinsäure aus *Asplenium filix femina.*

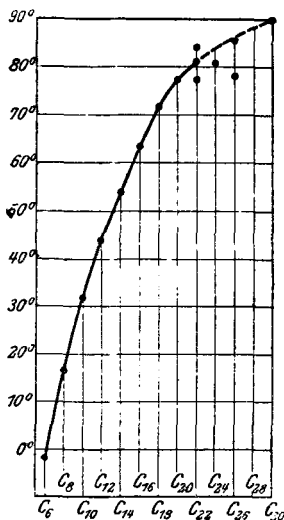
0.1033 g Stbst.: 0.2977 g  $\text{CO}_2$ , 0.1222 g  $\text{H}_2\text{O}$  (oder 0.0812 g C, 0.0137 g H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_2$ . Ber. C 78.68, H 13.24, Mol.-Gew. 396.52.

Gef. C 78.67, 78.54, 78.60 „ 13.31, 13.29, 13.26, „ 393.4.

(Mittel 78.60), (Mittel 13.28).

Jetzt war die Frage zu beantworten, ob die von mir ausgeschiedene Cerotinsäure wirklich mit der schon seit lange bekannten Cerotinsäure aus Bienenwachs und anderen Wachsarten identisch ist.



Ein mit reinem Bienenwachs<sup>3)</sup> ausgeführter Versuch zur Abscheidung von Cerotinsäure überzeugte mich, wie schwer daraus die Darstellung reiner Cerotinsäure-Präparate ist, und wie schwer es insbesondere ist, diese aus Bienenwachs selbst mit dem früher angegebenen Schmelzpunkte zu erhalten. Dennoch gelang es mir, nach mühsamem Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol, dann aus Äther, durch nachfolgende Darstellung des Kaliumsalzes und dessen Umkrystallisieren aus Alkohol, ein Cerotinsäure-Präparat darzustellen, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bis auf 83–84° gebracht werden konnte. Mit dem aus den Farn-Sporen dargestellten Präparate zusammenschmolzen, ergab es denselben Schmelzpunkt ohne Erniedrigung.

Es mußte in beiden Fällen unzweifelhaft dieselbe Cerotinsäure vorgelegen haben. Somit ist der gewöhnlich angegebene Schmelzpunkt zu niedrig, und der richtige Schmelzpunkt der Cerotinsäure ist 85–85.5°.

<sup>3)</sup> Das Wachs wurde mir von Hrn. Dr. W. Tauson freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

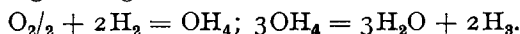
Die Farn-Sporen stellen also ein Material vor, aus dem die Reindarstellung der Cerotinsäure infolge der Abwesenheit ihrer nächsten Homologen und wegen ihres alleinigen Vorkommens in freiem Zustande<sup>4)</sup> sehr erleichtert ist.

### 254. A. Bach: Über aktiven Wasserstoff.

[Aus dem Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 18. Mai 1925.)

Der Entdecker des dreiatomigen Wasserstoffs, J. J. Thomson<sup>1)</sup>, stellte fest, daß für das Auftreten dieser Wasserstoff-Modifikation in den Kanal-Strahlen die Anwesenheit von Sauerstoff maßgebend ist. Chemisch läßt sich dieser Zusammenhang dahin deuten, daß die Reaktion unter intermediärer Bildung einer labilen, wasserstoff-reichen Verbindung des Sauerstoffs vor sich geht. Bekanntlich entsteht Ozon bei der Oxydation des Phosphors nicht aus freien Sauerstoff-Atomen, die sich zu dreiatomigen Molekülen vereinigen, sondern aus einem primär gebildeten Peroxyd des Phosphors. Es ist wohl möglich, daß in ähnlicher Weise dreiatomiger Wasserstoff bei der Hydrierung des Sauerstoffs aus einem primär gebildeten Perhydrid entstehe. Als derartiges Zwischenprodukt kommt hier in erster Linie das hypothetische Wasserstoff-suboxyd oder Sauerstoff-perhydrid,  $\text{OH}_4$ , in Betracht. Nun ist von J. J. Thomson<sup>2)</sup> mittels der Kanalstrahlen-Methode eine Verbindung  $\text{OH}_4$ , also eben das hypothetische Sauerstoff-perhydrid, aufgefunden worden. Man ist daher gewissermaßen zu der Annahme berechtigt, daß die Bildung des dreiatomigen Wasserstoffs durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Die Existenzfähigkeit des Sauerstoff-perhydrids ist für mich deshalb von Interesse, weil ich<sup>3)</sup> die Ansicht vertrete, daß an den gekoppelten, auf Kosten des Wassers verlaufenden Oxydo-Reduktions-Reaktionen sich aktive Moleküle  $\overset{\text{H}}{\text{H}}>\text{O}<\overset{\text{OH}'}{\text{OH}}$  und  $\overset{\text{H}}{\text{H}}>\text{O}<\overset{\text{H}}{\text{H}}$  beteiligen, die sich im Gleichgewicht miteinander und mit dem Rest des Wassers befinden. Erstere Molekülarart (Hydro-peroxyd-Hydrat) wirkt oxydierend, letztere (Sauerstoff-perhydrid) wirkt reduzierend. Die oxydative Seite der Reaktion wird durch Schwermetallsalze, die reduktive durch Platin-Metalle katalytisch beschleunigt. Die entsprechenden biologischen Katalysatoren sind die Peroxydase und die Perhydridase (Schardinger-Enzym).

In der Hoffnung, nähere Aufschlüsse über die angedeuteten Beziehungen zu gewinnen, führte ich zahlreiche Versuche über die Aktivierung des Wasserstoffs aus und gelangte dabei zu ganz unerwarteten Ergebnissen, über die im Nachstehenden kurz berichtet werden soll.

<sup>4)</sup> Ein sehr kleiner Teil konnte in Esterform anwesend gewesen sein. Die Resultate der Untersuchung der übrigen Bestandteile der Farn-Sporen sollen in nächster Zeit an anderem Ort („Zeitschrift für physiologische Chemie“), veröffentlicht werden.

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. **89** (A), 1 [1903].    <sup>2)</sup> Proc. Roy. Soc. **101** (A), 290 [1922].

<sup>3)</sup> Bio. Z. **31**, 446 [1911]; vergl. A. Bach, Oxydationsprozesse in der lebenden Substanz in Oppenheimers Handb. d. Biochemie, 1. Aufl., Ergänzungsband, S. 151 [1913].