

Zerstörung. Auch die Dipeptidase aus der Darm-Schleimhaut ist von dem polypeptid-spaltenden Enzym durch ihre geringere Beständigkeit zu unterscheiden, insbesondere bei saurer Reaktion (Tab. 4). Es erscheint durchführbar, aber kaum vorteilhaft, auch diesen Beständigkeits-Unterschied zur Gewinnung dipeptidase-freier Lösungen der Polypeptidase zu verwerten.

Tabelle 4.

Beständigkeit von Dipeptidase und Polypeptidase.

(Enzym-Lösung durch Adsorption von Rohauszug aus Darm-Schleimhaut mittels Tonerde C₇ und Elution mit verd. NH₃ bereitet und durch nochmalige Adsorption und Elution weiter gereinigt; p_H eingestellt durch Zusatz von verd. Essigsäure bzw. Ammoniak; aufbewahrt bei 25°; Angaben beziehen sich auf den Gehalt der Analysenprobe von 2.0 ccm.)

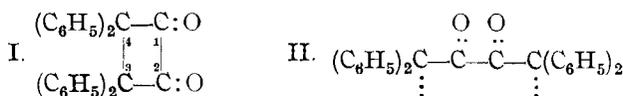
Aufbewahrungs-Zeit Min.	p _H = 3.0		p _H = 7.0		p _H = 9.0	
	Er.-E.	Pol.-(e.)	Er.-E.	Pol.-(e.)	Er.-E.	Pol.-(e.)
0	—	—	0.00160	0.00152	—	—
90	0.00046	0.00126	0.00148	0.00150	0.00084	0.00093

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

143. Wolfgang Langenbeck: Über die Radikal-Natur der tiefgefärbten dimeren Diaryl-ketene. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 21. Februar 1929.)

Vor einiger Zeit haben H. Langenbeck und ich¹⁾ bei der pyrogenen Zersetzung der Benzilsäure einen tiefroten Stoff erhalten, dem vorläufig die Formel I zuerteilt wurde. G. Wittig und Frhr. v. Lupin²⁾



haben nun auf Grund von Analogie-Schlüssen die Vermutung ausgesprochen, daß ein solcher Vierring unbeständig ist, und daß infolgedessen unserem Stoff die Formel eines Doppelradikals (II) zukommt. Man erhält also Wittigs Formel aus unserer vorläufigen, indem man sich die Bindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 aufgespalten denkt. Der endgültige Beweis für das Strukturbild II ist nicht leicht zu erbringen, da das wichtigste Kriterium der Disso-

¹⁾ B. 61, 938 [1928]. ²⁾ B. 61, 1627 [1928].

ziation, die Molekulargewichts-Bestimmung, zwischen den Formeln I und II natürlich nicht entscheiden kann. Die Additionsfähigkeit, z. B. gegenüber Brom und Stickstoffdioxyd, die der Stoff besitzt, ist kein Beweis für seine Radikal-Natur, da auch gelockerte Bindungen von diesen Reagenzien aufgespalten werden. Die Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zeigt keine Abweichung. Diese Tatsache würde bedeuten, daß das Radikal vollständig dissoziiert ist. Es bleibt also nur übrig, nach Derivaten zu suchen, die unvollständig dissoziiert sind, um daran die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zu prüfen.

Ein solches Derivat entsteht bei der Zersetzung der Anisilsäure. Erhitzt man 0.1 g der Säure im Reagensglas einige Sekunden über freier Flamme, so erhält man eine tief blaugrüne Schmelze, die beim Abkühlen ihre Farbe vollständig verliert. Löst man die Schmelze in Toluol, so kann man die Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur noch schöner beobachten. Die Lösung ist bei Zimmer-Temperatur rein gelb, färbt sich zwischen 50° und 80° grünlich und zeigt beim Kochen ein grünstichiges Blau. Beim Abkühlen geht die Farbe wieder auf gelb zurück. Man kann dieses Farbenspiel beliebig oft wiederholen. Bei 80° zeigt die Lösung eine sehr starke Abweichung vom Beerschen Gesetz. Wir haben es also sicher mit der Lösung eines Radikals zu tun. Die Isolierung des assoziierten Stoffes in krystallinem Zustand ist noch nicht gelungen. Über eine eingehende Untersuchung dieser neuen Klasse von Radikalen hoffe ich später zu berichten.

Münster i. W., Februar 1929.

144. F. Schimmel: Über das Ennea- und Dihydrat des Eisenbromürs.

[Aus d. Chem.-techn. u. Elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]
(Eingegangen am 8. Februar 1929.)

Da bei einer Reihe von Fabrikationsprozessen das Eisenbromür als Zwischenprodukt auftritt, so ist es von einigem Interesse, seine Hydrate, deren Umwandlungspunkte und Löslichkeiten in Wasser zu kennen.

Bisher waren durch Krystallisation aus wäßriger Lösung nur das Hexahydrat und das Tetrahydrat erhalten worden. Durch Messung der Dissoziations-Spannung der festen Salze glaubte ferner Lescoeur¹⁾, außer einem Hexahydrat, die Existenz eines Di- und Monohydrats nachgewiesen zu haben, die jedoch, weil unsicher, nicht in die Literatur aufgenommen sind. Von den Umwandlungspunkten war derjenige des Hexahydrats in das Tetrahydrat ungefähr bekannt; Volkmann²⁾ gibt hierfür $+47 \pm 2.5^{\circ}$ an. Étard³⁾ nennt einige wenige Löslichkeits-Zahlen im Bereiche von -21° bis $+95^{\circ}$, die jedoch ziemlich stark streuen.

Für die folgenden Untersuchungen diente als Ausgangsmaterial chemisch reines Eisen, das in wäßriger Bromwasserstoffsäure gelöst wurde. Durch

¹⁾ Lescoeur, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 104 [1894]. ²⁾ Volkmann, C. **1894**, II 610.

³⁾ Étard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 1213 [1894].