

188. Wolfgang Langenbeck und Ludwig Weschky: Nachtrag zu unserer Arbeit „Künstliche Dehydrogenasen III“.¹⁾

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 15. April 1937.)

Die Entfärbungsgeschwindigkeit von Methylenblau durch Alanin bei Gegenwart von Isatin-carbonsäure-(6) blieb bei Anwendung eines neuen Pyridin-Präparates (Pyridin rein, Merck) als Lösungsmittel deutlich gegenüber der früher gemessenen Geschwindigkeit zurück. Wir vermuteten einen Gehalt an Homologen in dem früher benutzten Pyridin und führten darauf seine bessere Wirkung als beschleunigendes Lösungsmittel zurück. In der Tat konnten wir mit α -Picolin (α -Picolin purissimum Schuchardt) wieder die höchsten Geschwindigkeiten erreichen. Eine deutliche Überlegenheit des Picolins trat aber nur bei Katalysen mit Isatin-carbonsäure-(4) und Isatin-carbonsäure-(6) zutage.

Katalysator 2.10 ⁻⁵ Mol	Entfärbungszeiten ²⁾ (Min.) mit	
	Pyridin	α -Picolin
ohne Katalysator	nach 18 Std. unverändert	nach 18 Std. unverändert
Isatin	45	47
Isatin-carbonsäure-(4)	5.7	2
Isatin-carbonsäure-(5)	33	39
Isatin-carbonsäure-(6)	5.3	2
Isatin-carbonsäure-(7)	44	48

Ein Zusatz von Natriumacetat (0.1 g) zur Pufferung der essigsäuren Pyridin-Lösung hatte bei Isatin-carbonsäure-(6) keinen merklichen Einfluß auf die Entfärbungszeit.

Beim Mischen der Alanin-Methylenblau-Lösung mit Pyridin oder Picolin fällt ein Teil des Alanins aus, es liegt also stets eine gesättigte Alanin-Lösung vor. Man könnte deshalb vermuten, daß Picolin nur durch ein besseres Lösungsvermögen überlegen ist. Die Alanin-Konzentration wäre dann in Picolin größer als in Pyridin. Diese Möglichkeit ließ sich ausschließen.

Wir setzten nur 2 ccm (statt 5 ccm) Pyridin bzw. Picolin zu 2 ccm Alanin-Methylenblau-Lösung. Die Mischung blieb dann bis zum Schluß der Reaktion völlig klar. Mit 10⁻⁵ Mol Isatin-carbonsäure-(6) fanden wir bei 40° Entfärbungszeiten von 34.5 Min. mit Pyridin und 16.5 Min. mit α -Picolin. Unter diesen Bedingungen waren zwar die absoluten Geschwindigkeiten bedeutend geringer als früher, aber auch hier lief die Reaktion in Picolin mehr als doppelt so rasch ab wie in Pyridin.

Die Aktivierung einer Hauptvalenz-Katalyse durch Substitution im Molekül des Lösungsmittels ist ein neues Ergebnis. Es kann vielleicht für die Theorie der Apoferrmente von Bedeutung sein, solchen Erscheinungen weiter nachzugehen.

¹⁾ W. Langenbeck, L. Weschky u. O. Gödde, B. **70**, 672 [1937]. In Tab. 2 (S. 674) findet sich ein Druckfehler. Bei α -Naphthisatin-carbonsäure-(6) muß es heißen: 1.13 $\times 10^{-4}$ Mol.

²⁾ Bedingungen nach B. **70**, 673 [1937].