

Er ist beschrieben im D. R.-P. No. 111892 vom 9. November 1899¹⁾ und durch Einwirkung von Chlordinitrobenzol auf Oxydinitrodiphenylamin in Gegenwart von Alkali dargestellt.

Die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel für den Dinitrophenyläther des *p*-Aminophenols ist also durch diese Thatsache bewiesen. Der fragliche Aether wird durch Einwirkung von Natriumchlorat und Chlorwasserstoffsäure gespalten unter Bildung eines Chlorchinons. Nach der gebräuchlichen Methode diazotirt, liefert er, mit verschiedenen Derivaten copulirt, Azofarbstoffe, welche gegenüber den Alkalien ein wenig beständiger erscheinen als die entsprechenden, mit dem Dinitrophenyläther des Chloraminophenols erhaltenen Farbstoffe, aber immerhin noch nicht genügend Interesse für praktische Verwendung bieten.

Durch Sulfurirung des Aethers gelangt man zu einer Sulfosäure, von welcher die abgeleiteten Azofarbstoffe vollständig alkaliunbeständig sind.

236. Leo Liebermann: Beiträge zur Kenntniss der Fermentwirkungen.

[Aus dem hygienischen Institute der Universität Budapest.]

(Eingeg. am 21. März 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

In folgenden Zeilen möchte ich nur kurz über Ergebnisse von Versuchen berichten, die mich seit längerer Zeit beschäftigen und nun, bis zu einem gewissen Abschluss gediehen, demnächst in extenso erscheinen werden. Ich habe die Absicht, sie in Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie zu publiciren.

I. Ueber die Wasserstoffsperoxyd-Katalyse durch colloidale Platinlösungen.

1. Colloidale Platinlösungen enthalten activen Sauerstoff, der sich auf verschiedene Weise (mit Hülfe von Jodkaliumstärkelösung, *p*-Phenylendiamin, Indigolösung) nachweisen lässt²⁾.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1900 II, 610.

²⁾ Schon Bredig hat gefunden, dass das colloidale Platin den mit Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumstärkekleister in Berührung mit Luft bläut, ebenso wie das Schönbein bei Platinmohr beobachtet hat; doch wird diese Beobachtung von Bredig nur kurz erwähnt und für die Erklärung der H_2O_2 -Katalyse nicht weiter verwertet.

Ich bemerke übrigens, dass die erwähnte Bläuung nicht etwa nur am oberen Rande eines solchen Flüssigkeitsgemisches zu beobachten ist, also nicht nur dort, wo es mit Luft in Berührung steht. Sie geht durch die ganze Flüssigkeit. Beim Unterschichten mit einer Jodkaliumlösung entsteht ein blauer Ring an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten.

Die Quelle für diesen activen Sauerstoff kann auch der molekulare Sauerstoff der Luft sein.

2. Unter Einwirkung von Wasserstoff- oder Stickstoff-Gas verringert sich die Menge des activen Sauerstoffs, d. h. jene oben erwähnten Reactionen werden abgeschwächt oder treten bei Abschluss von Luft (oder Sauerstoff) überhaupt nicht ein.

3. Wasserstoff und Stickstoff verhalten sich verschieden. Ersterer bewirkt eine tiefergreifende Veränderung. Man erkennt dies schon daran, dass die gewöhnlich rehbraun gefärbten colloidalen Platinlösungen, beim Durchleiten eines Stromes von reinem Wasserstoff, eine mehr schwarzbraune Färbung annehmen.

4. Unter gewissen Umständen können aber mit den genannten Gasen behandelte colloidale Platinlösungen gegen Wasserstoffsperoxyd eine beträchtlich gesteigerte Activität erlangen. Besonders auffallend ist dies nach dem Durchleiten von Stickstoff.

Diese Erscheinung beobachtet man besonders dann, wenn die Wirkung auf H_2O_2 unmittelbar oder wenigstens kürzere Zeit nach dem Einleiten der Gase gemessen wird.

Auf Grund anderer Erfahrungen, welche zeigen, dass dem activen Sauerstoff des colloidalen Platins beim Einleiten der H_2O_2 -Katalyse eine wichtige Rolle zukommt, vermuthe ich, dass jene erhöhte Activität bei Einwirkung indifferenten Gase, wie Stickstoff, auf eine Aenderung des molekularen Gefüges der colloidalen Platinlösungen zurückgeführt werden könnte, welche vielleicht durch Vermehrung der kleinsten Platintheilchen und mithin Vergrößerung der Sauerstoff activirenden Oberfläche, einen vermehrten Umsatz von H_2O_2 bewirkt. Ich nehme dabei an, dass zur Bildung der festen Platinsauerstoffphase jener Sauerstoff dient, welcher sich in jeder H_2O_2 -Lösung gelöst findet, da eine solche in fortwährender Zersetzung begriffen ist.

Eine ähnliche activirende Wirkung von Wasserstoff haben erst jüngst G. Bredig und M. Fortner bei der Palladiumkatalyse des H_2O_2 beobachtet¹⁾.

5. Durch Aufkochen lassen sich colloidale Platinlösungen ihres activen Sauerstoffs berauben; gleichzeitig wird ihre Activität, ihre katalytische Wirkung auf H_2O_2 , beträchtlich geschädigt. Gleichwohl vertragen sie (wenigstens solche, welche 6–8 mg Pt in 100 ccm enthalten), auch ein Erhitzen bis zu einer halben Stunde und länger, ohne dass eine Ausscheidung zu bemerken wäre, und ohne die Fähigkeit, sich allmählig zu erholen, einzubüssen.

¹⁾ Diese Berichte 37, 798 [1904].

6. Werden aufgekochte colloidale Platinlösungen sofort nach dem Erhitzen noch heiss in gleiche Portionen getheilt, von denen eine in Berührung mit Luft oder in einem Sauerstoff- oder Luft-Strome erkaltet, die andere in einem Strome von Wasserstoff, die dritte in einem Strome von Stickstoff: so zeigen sich bedeutende Unterschiede in der katalytischen Kraft, in der Reaktionsgeschwindigkeit und zwar in dem Sinne, dass jene Lösungen, welche in Berührung mit Luft oder Sauerstoff erkaltet waren, in gleichen Zeiträumen mehr H_2O_2 zersetzen als solche, welche mit Stickstoff oder Wasserstoff behandelt waren.

Als Beispiel möge hier eine Versuchsreihe dienen, bei welcher die colloidalen Platinlösungen nach dem Erhitzen und, nachdem sie auf die oben angegebene Weise verschieden behandelt waren, 3 Tage lang in mit Gummistöpseln wohlverschlossenen Kölbchen gestanden waren. Erst nach Ablauf dieser Zeit wurde ihre katalytische Wirkung in folgender Weise bestimmt:

In bereitgestellte Kölbchen wurden gleiche Mengen der verschiedenen behandelten Platinlösungen und zwar je 1 ccm hineingemessen und dann in jedes Kölbchen, unter Notirung der Zeit des Beginnes des Versuchs, gleiche Mengen je 3 ccm chemisch reine 3-procentige Wasserstoffsuperoxyd-Lösung zugesetzt.

Nach Ablauf der vorher festgestellten verschiedenen Zeiträume wurde zur Unterbrechung der Reaction in jedes Kölbchen ein Gemisch von Schwefelsäure und Mangansulfatlösung (Letztere, um nach Bredig und Müller v. Berneck ein schärferes Titriren zu ermöglichen) gebracht, worauf dann mit $\frac{n}{10}$ -Chamäleonlösung titirt wurde. Natürlich wurde auch vorher der Titer der reinen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung bestimmt. Alle Bestimmungen wurden bei gleicher Temperatur ausgeführt.

Die Methode war also hier im wesentlichen dieselbe, wie sie in den grundlegenden Versuchen von Bredig und seinen Mitarbeitern angewendet wurde. In vielen anderen, hier nicht mitgetheilten Versuchen habe ich mich auch in Einzelheiten an die Vorschrift von Bredig und Müller von Berneck¹⁾ gehalten. In anderen wieder habe ich auch eine physikalische Methode verwendet, von welcher später noch die Rede sein wird. Zum Verständniss der Tabelle diene noch Folgendes:

Die Zahlen in der Columnne t geben die Reactionszeit in Minuten, die in den übrigen Columnen die Mengen des zersetzten Wasserstoffsuperoxyds, [ausgedrückt] in Cubikcentimetern $\frac{n}{10}$ -Chamäleonlösung, nämlich in den Differenzen zwischen dem Titer der reinen Wasserstoffsuperoxyd-Lösung und den, bei den verschiedenen Gemischen verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung. Die Zahlen in der Columnne U sind das Maass für die katalytische Wirkung der unveränderten, nicht erhitzten, coll. Platinlösung. Um einen exacten Vergleich mit dieser zu ermöglichen und Wasserverlust zu verhindern, wurde das Erhitzen (Aufkochen) der coll. Platinlösung stets am Rückflusskühler vorgenommen. Die Zahlen in der Columnne Luft I beziehen sich auf eine Lösung von coll. Platin, die nach dem Erhitzen einfach in Be-

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 31, 258 [1899].

rührung mit Luft blieb, während jene unter Luft II bei einer Lösung gefunden wurden, durch welche ein Strom von Luft hindurchgetrieben wurde. Die Zahlen in den Columnen O, N und H sind das Maass für die katalytische Wirkung der erhitzten und nachher mit Sauerstoff, Stickstoff, resp. Wasserstoff behandelten Lösungen.

t	U	Luft I	Luft II	O	N	H
20	18.5	13.3	14.3	15.3	10.1	4.3
40	40.7	24.8	21.5	24.3	19.0	9.2
60	54.8	33.8	32.6	33.9	24.2	11.8

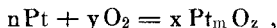
Aus solchen und zahlreichen gleichlautenden Befunden wird der Schluss gezogen, dass der Sauerstoff bei der Platin-katalyse des H_2O_2 eine wichtige Rolle spielt.

Es ist gestattet, anzunehmen, dass dem coll. Platin die Fähigkeit zukommt, den molekularen Sauerstoff der Luft zu activiren, und dass es dieser active Sauerstoff ist, welcher die Katalyse einleitet, worauf dann die Reaction weitergeht, ohne einer anderen Sauerstoffquelle als des Wasserstoffsuperoxyds selbst zu bedürfen.

Es stimmt dies mit den Versuchen von F. Haber und S. Grinberg¹⁾, die mit Platin und platinirten Elektroden (nicht mit coll. Platinlösungen) gearbeitet haben, und auch mit der Ansicht von H. Euler²⁾.

Das Wesentlichste bei dieser Katalyse besteht, wie ich meine, eben darin, wie der Anstoss zur Reaction gegeben wird, also in der ersten Phase der Reaction; alles Uebrige läuft einfach auf die bekannte Reducirbarkeit von gewissen Oxyden oder Superoxyden durch Wasserstoffsuperoxyd hinaus.

Diese erste Phase könnte also etwa nach folgendem Schema dargestellt werden:

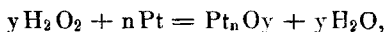


und erst jetzt käme die Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd, bei welcher die Platin-Sauerstoffverbindung reducirt wird, wobei Wasser und molekularer Sauerstoff entsteht, der wieder zur Activirung des Platins dient.

Ob das coll. Platin auch eine directe Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ausüben kann, im Sinne einer Gleichung wie sie Bredig unter anderem in seiner ausgezeichneten Monographie über anorganische Fermente anführt:

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **18**, 37 [1898].

²⁾ Wiedemann, Beibl. z. d. Ann. d. Physik **24**, 949 [1900].



dürfte nicht leicht zu entscheiden sein.

II. Ueber Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse durch organische Fermente.

Es dienten zu diesen Versuchen Fermente pflanzlichen und thierischen Ursprungs. Während aber bei der Platinkatalyse im Wesentlichen die Methode von Bredig und seinen Schülern (Titrierung des unzersetzt gebliebenen Wasserstoffsuperoxyds mit Chamäleonlösung) verwendet wurde, musste für diese Untersuchungen eine andere zur Anwendung kommen. Es wurde ein Apparat construirt, der es mit Hülfe eines Quecksilbermanometers gestattete, mit genügender Genauigkeit den Druck zu messen, den das bei der Reaction entstehende Sauerstoffgas ausübte.

Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Untersuchungen können in Folgendem zusammengefasst werden:

Die von mir untersuchten pflanzlichen und thierischen Katalasen (ich gebrauche einstweilen diese von Oscar Löw herrührende Bezeichnung), resp. die solche Fermente enthaltenden Auszüge, enthielten niemals activen Sauerstoff, auch hatten sie nicht die Fähigkeit, eingeleiteten Sauerstoff zu activiren.

Die meisten haben aber die interessante Eigenschaft, activen Sauerstoff (Ozon) aufzunehmen und ihn, wenn auch in der Regel nur kurze Zeit lang, in der Weise zu binden, dass er in den betreffenden Lösungen nachgewiesen werden kann.

Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur auf die katalytische Kraft dieser Fermente so gut wie ohne Wirkung. Bei höherer Temperatur wirken aber Luft sowie Sauerstoff schädigend, d. h. die Tödtungstemperatur ist bei Gegenwart von Sauerstoff eine niedrigere als beim Fernhalten des Letzteren.

Was den Mechanismus der Wasserstoffsuperoxyd-Katalyse dieser von mir untersuchten organischen Fermente anbelangt, so unterscheidet er sich von der Platinkatalyse insofern, als hier ohne Zweifel eine directe Wirkung des Fermentes auf Wasserstoffsuperoxyd angenommen werden muss, da kein activer Sauerstoff vorhanden ist, welcher, wie bei der Platinkatalyse, die Reaction einleiten könnte. Für eine solche directe Wirkung spricht auch die Thatsache, dass die organischen Fermente bei längerer Einwirkung durch Wasserstoffsuperoxyd beträchtlich geschädigt werden. —

Für die erste Phase der Reaction kann also ein, dem auch von Bredig für die Platinkatalyse acceptirten Schema (s. oben) nachgebildetes: $yH_2O_2 + nF = F_nO_y + yH_2O$ gelten, worin F irgend ein, mit Wasserstoffsuperoxyd leicht reagirendes Ferment bedeutet.

Dies hat zur Voraussetzung, dass sich intermediär ein mit Wasserstoffsuperoxyd leicht reagirendes Fermentoxyd oder Fermentsuperoxyd bilde, welches die Reaction weiter fortsetzt.

Die bisherigen Versuche, ein solches (auch bei sehr niedriger Temperatur) zu isoliren, haben zwar zu keinem Resultate geführt, doch steht dieser Annahme nichts im Wege, ja sie wird, durch die oben erwähnte Beobachtung, dass Fermente Ozon kurze Zeit zu binden vermögen, einigermaßen gestützt.

Es sei endlich noch Einiges über die zu den Versuchen verwendeten organischen Fermente erwähnt.

Um Katalasen thierischen Ursprungs zu erhalten, habe ich wässrige Auszüge möglichst blutarmer Gewebe hergestellt; Fettgewebe, Gehirn, Glaskörper und Knorpel waren besonders geeignet. Von ausserordentlicher Wirksamkeit erwies sich Fettgewebe (Speck, Gekrösefett vom Schweine und Rinde). Ein klar filtrirter wässriger Auszug aus 100 g solchen Gewebes, mit 150 bis 200 ccm destillirtem Wasser bereitet, ist so reich an Katalase, dass eine Probe davon mit 3-procentiger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung versetzt wie eine mit Säure versetzte Sodalösung aufbraust.

Weniger reich sind die Auszüge aus Hirn, Glaskörper und Knorpel. Von pflanzlichen Fermenten habe ich zu meinen Versuchen vorzüglich Diastase und frisch bereitete Malzauszüge verwendet, aber auch Kartoffel und Tabak, da Oscar Löw gefunden hatte, dass diese reich an Katalase sind.

237. Heinrich Wieland und Siegfried Bloch: Ueber die Einwirkung nitroser Gase auf 1.3-Diketone.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingeg. am 16. März 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Nascirende salpetrige Säure wirkt auf bewegliche Methyl- oder Methyl-Gruppen bekanntlich unter Bildung von Isonitrosoverbindungen ein, eine Reaction, die auf viele Ketone und Aldehyde, allgemein auf den Typus $.CH_2.C:$, zur Anwendung gebracht worden ist.

Bei der Wichtigkeit der Stellung, die das Tautomerieproblem einnimmt, schien es nun im Zusammenhang mit Untersuchungen, die der