

451. Eugen Demole: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 8 dieser „Berichte“, S. 641 (1874), habe ich eine Methode angegeben, um Glycol zu machen, welche darin besteht, 18 Stunden lang ein Gemisch von gleichen Molekülen $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3KO_2$ mit einem Ueberschusse von Alkohol von 80 pCt. bis zum Aufwallen zu erwärmen.

In diesen Artikel hat sich ein Fehler eingeschlichen: es ist nicht Alkohol von 80 pCt., sondern von 91 pCt., den man anwenden muss. Unter dieser Bedingung ist die Aubeute an Glycol zuverlässig. Nächstens hoffe ich von den Versuchen, die ich unternommen habe, um diese Reaction zu erklären, Rechenschaft ablegen zu können.

Genf, Laboratorium von Ador u. Rilliet, im Nov. 1874.

452. Richard Maly: Ueber die Entstehung der Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) durch Gährung.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In meinen Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure in den Liebig'schen Annalen 173, S. 227, habe ich mitgetheilt, dass sich unter dem Einflusse von Magenschleimhaut aus den gewöhnlichen Zuckerarten leicht in grossen Mengen Milchsäure gewinnen lasse. Man braucht zu diesem Zwecke nur eine entsprechend verdünnte Rohrzucker-, Traubenzucker-, Milchzucker- oder Dextrinlösung auf eine Temperatur von 20 bis 40° C. zu bringen und eine Partie zerhackter Schweinsmagenmucosa zuzusetzen. Schon nach Kurzem fängt deutliche Säurebildung an, und wenn man die gebildete Säure von Zeit zu Zeit neutralisirt, aber mit der Vorsicht, dass die Reaction des Gemisches nie alkalisch wird, so geht die Säurebildung weiter, so lange Zucker vorhanden ist, und es ist dann leicht möglich, nach 2—4 Tagen und nach vorherigem Zusatz von Schwefelsäure die Milchsäure mit Aether auszuschütteln und in beliebiger Menge zu gewinnen.

Wie ich am angegebenen Orte gezeigt habe, ist die hierbei entstehende Milchsäure das Product eines aus dem Material der todtten Magenschleimhaut sich erzeugenden Fermentes, und zwar nicht eines formlosen, sondern eines geformten Fermentes, das in seinem mikroskopischen Aussehen mit dem auf andere Weise sich bildenden Milchsäureferment übereinstimmt. Die lebende Magenschleimhaut hat nicht das Vermögen, aus Kohlehydraten Milchsäure zu bilden.

In der That war auch der grösste Theil der von mir erhaltenen Milchsäure mit der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure identisch, worüber Beleganalysen l. c. angeführt sind. Ich habe jedoch damals nicht mit-

getheilt, dass neben der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure bei meinen Versuchen zwar nicht immer, aber doch etwa in der Hälfte der Fälle, auch eine kleine Menge Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) sich bildete, die durch die Analyse des Zinksalzes und dessen grössere Löslichkeit erkannt wurde.

Ich habe mehrfach die betreffenden durch Schleimhautstücke eingeleiteten Gährungsversuche modificirt, konnte aber nicht eruiren, unter welchen Umständen sich die Fleischmilchsäure bildete. In einem Falle, und zwar in dem sofort mitzutheilenden, war die ganze Menge der gebildeten Säure Fleischmilchsäure.

Zweiprocentige Traubenzuckerlösung wurde mit einem grösseren Stück zerhackter Schweinsmagenmucosa bei 30—40° C. digerirt.

Nach 14 Stunden wurden 12 CC. Normalnatron und nach Kurzem noch ebensoviel hinzugefügt. Nach dem Einengen im Wasserbade und Zusatz von Schwefelsäure wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und aus dem Aetherextract mittelst Zinkoxyd ein Zinksalz dargestellt und dieses einmal aus Wasser umkrystallisirt. Es bestand aus ganz weissen Nadelchen und Krusten und gab nach eintägigem Trocknen über Schwefelsäure:

| | | | |
|----------|------------|-------------------------------|--|
| | | Paramilchsaures Zink enthält: | |
| Wasser | 12.60 pCt. | 12.90 pCt. | |
| Zinkoxyd | 29.46 - | 29.03 - | |

Zufällig war diese Milchsäuredarstellung die erste, bei der das Zinksalz analysirt wurde, und es ist deshalb das erhaltene Material nicht sehr beachtet worden, in der Hoffnung, dass immer dasselbe Salz erhalten werden würde. Es hat sich aber gezeigt, dass dessen Bildung von Einflüssen abhängt, die nicht ermittelt werden konnten, und ich habe in der Folge zwar noch Fleischmilchsäure erhalten, aber nicht allein, sondern mit grösseren Quantitäten Gährungsmilchsäure gemengt. Zur Trennung beider wurde die so sehr verschiedene Löslichkeit der Zinksalze benutzt und diese fractionirt krystallisirt.

So waren z. B. die Zinksalze, die aus einer anderen mit Schleimhautstückchen vergohrenen Traubenzuckerlösung erhalten worden waren, folgendermaassen zusammengesetzt:

| | Kryst. I. | Kryst. II. | Kryst. III. | Berechnet. Gährungs-, Fleisch- Milchsäure. | |
|--------------------------|--------------|---------------|----------------|--|-------|
| Wasser | 18.14 | 17.7 | 14.4 | 18.18 | 12.90 |
| ZnO im krystall. Salz . | 27.51 | 27.6 | 29.1 | 26.70 | 29.03 |
| ZnO im wasserfreien Salz | 33.61 | 33.60 | 33.80 | 33.33. | |

Die dritte (löslichste) Krystallisation war also dem fleischmilchsauren Zink schon sehr ähnlich zusammengesetzt; sie wurde mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Wassermenge übergossen, 24 Stun-

den unter Umschütteln stehen gelassen und dann abfiltrirt. Der eine Theil dieser Lösung wurde langsam abgedunstet, wobei keine Krusten, sondern eine aus leicht aufzurüttelnden, gleich gestalteten Nadelchen bestehende Krystallisation erhalten wurde, die, mit Alkohol abgespült und lufttrocken gemacht, bei der Analyse gab:

| | | Berechnet. |
|--------|-----------|------------|
| Wasser | 13.6 pCt. | 12.9 |
| Zn O | 29.1 - | 29.0. |

Der andere Theil der obigen Lösung diente zu einer Löslichkeitsbestimmung; 4.086 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen und Verglühen 0.0725 Grm. Zn O = 0.25 Grm. krystallisiertes Zinksalz (mit 2 H₂ O). Das Löslichkeitsverhältniss des fleischmilchsauren Zinkes ist nach Wislicenus' Bestimmungen ¹⁾ im Mittel

1 : 17.5,

während aus obigem Versuche sich ergibt:

1 : 16.3.

Vom gährungsmilchsauren Zink löst sich 1 Theil erst in circa 58 bis 63 Theilen Wasser, es ist daher dadurch allein jede Verwechslung ausgeschlossen.

Nachdem ich dann bei zwei Gährungsversuchen hintereinander, einmal mit Milchzucker, einmal mit Traubenzucker, keine oder doch für die Analyse ungenügende Menge Zinkparalactats erhalten hatte, wurde dann noch einmal unter anscheinend denselben äusseren Umständen durch Einwirkung von Magenmucosa auf Traubenzuckerlösung Fleischmilchsäure erhalten. Man liess dabei die eine Portion bei 20° C., die andere im Warmbad bei 40° zu Milchsäure vergähren, beide durch 4 Tage. Die weitere Behandlung der Abscheidung der Milchsäure war, wie vorher erwähnt. Nachdem aus jeder Portion das Zinksalz dargestellt und die Hauptmasse (aus gährungsmilchsaurem Salze bestehend) auskrystallisirt war, wurde aus den betreffenden Mutterlaugen mit viel Alkohol die noch vorhandene Menge des Salzes ausgefällt. Da dieses mit Alkohol gefällte Zinksalz in beiden Portionen genau gleich zusammengesetzt war (jedes enthielt 17.8 pCt. Krystallwasser), so wurden sie vereinigt, mit nur wenig Wasser angerührt, sodass der grösste Theil ungelöst blieb, die Lösung am andern Tage abfiltrirt, über Schwefelsäure gestellt, bis sich wieder eine Krystallisation einstellte, diese letztere ebenfalls entfernt und das nun noch in der Mutterlauge befindliche Salz nach dem Auskrystallisiren analysirt. Es gab nach 2tägigem Stehen über Chlorealcium:

Wasser 13.3 pCt.,

¹⁾ Liebig's Annalen 167, 314.

seine Lösung lenkte die Polarisationssebene schwach, aber deutlich nach links, und das Löslichkeitsverhältniss in der eben erwähnten letzten Mutterlauge war bei circa 20°

1 : 12.1.

Die Lösung war also noch übersättigt, etn Fall, der, wie man seit Wislicenus weiss, bei diesem Salze sehr gewöhnlich auftritt. Wislicenus selbst fand in der Mutterlauge einer heiss bereiteten Lösung ebenfalls einmal genau 1 : 12.1.

Nach alledem kann an der Entstehung von Fleischmilchsäure durch Gährung nicht mehr gezweifelt werden. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass in dem als Gährungserreger angewandten Materiale, in der Magenschleimhaut, die Fleischmilchsäure nicht gesteckt haben kann, schon wegen der Menge der gewonnenen Säure nicht. Uebrigens lag das betreffende Schleimhautstück oder der daraus gehackte Brei früher immer längere Zeit unter Wasser, selbst unter fliessendem.

Ich habe schon in meiner Eingangs erwähnten Untersuchung gezeigt, dass, wenn man die im Verlaufe der Gährung auftretenden Bacterien (ausschliesslich Stäbchenbacterien) tödtet, dann keine weitere Milchsäureproduction statthat, eventuell, dass sie gar nicht eintritt, wenn man von vornherein die Lebensbedingungen durch Carbolsäurezusatz abschneidet. Es muss also auch die Fleischmilchsäure ein Product geformter Fermente sein.

Obwohl wir bisher gewohnt waren, die Fleischmilchsäure nur im Muskel zu finden, so kann ihre Entstehung bei der Gährung und neben der Gährungsmilchsäure doch nicht seltsam erscheinen, seit durch die Untersuchungen von Wislicenus nachgewiesen ist, dass die eigentliche Fleischmilchsäure (die Paramilchsäure) in ihrer Structur mit der Gährungsmilchsäure identisch ist (denn beide geben dieselben Zersetzungs- und dieselben Oxydationsproducte), und dass es sich dabei nur um eine feinere, physikalische Isomerie handeln kann, die ihren Ausdruck in der verschiedenen Grösse des Krystallwassergehaltes und der optischen Activität findet.

Als Material, aus dem die Fleischmilchsäure des Muskelsystems entsteht, werden nunmehr auch die gewöhnlichen Kohlehydrate in Erwägung gezogen werden müssen; bislang hat man dabei (Hilger und Andere) immer blos an den Inosit gedacht, welcher allerdings auch in Berührung mit Käse Fleischmilchsäure liefert.

Ebenso gewinnt der Ort im Organismus, in den die Entstehung der genannten Säure zu verlegen ist, eine grössere Breite; denn der Traubenzucker ist nicht auf den Muskel beschränkt, sondern von sehr allgemeiner Verbreitung.

Endlich wird auch die fermentative Entstehung der Fleischmilchsäure im Thier nicht unwahrscheinlich, wenn man sich erinnert, dass

die Säurebildung im frisch ausgeschnittenen Muskel verhindert wird durch Erhitzen auf 100°.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht versäumen zu erwähnen, dass ich vor ein paar Jahren Fleischmilchsäure im Organismus weit ab vom Muskel nachgewiesen habe. Es handelte sich um eine dicke Ovarialcystenflüssigkeit. Nachdem die Hauptmasse der Albuminkörper mit Alkohol ausgefällt worden war, wurde das weingeistige Filtrat trocken gedampft, nacheinander mit Aether, mit absolutem Alkohol und dann nach dem Ansäuern noch einmal mit Aether ausgezogen. Dieser letztere Auszug war eingeengt ein saurer Syrup, der fast nur aus Milchsäure bestand. Das damit dargestellte Zinksalz war zweimal umkrystallisirt und dann weiss geworden. Ich setze die bei der Analyse dieses Salzes gewonnenen Zahlen hierher, da meine Arbeit über die Ovarialflüssigkeit in einem wenig bekannten Journale¹⁾ steht:

| | Gefunden. | Ber. f. fleischmilchs. Zink. |
|----------|-----------|------------------------------|
| Wasser | 12.81 | 12.90 |
| Zinkoxyd | 29.17 | 29.03. |

Schliesslich sei noch Folgendes erwähnt: als unter den Variationen, welche bei der Vergährung der Zuckerarten mittelst Schleimhautgewebe vorgenommen wurden, einmal (unter Anwendung von Dextrin) die Dauer der Gährung auf 6—7 Tage ausgedehnt worden war, zeigte sich die mit Aether ausgeschüttelte Säure nicht syrupös, sondern erstarrte zu harten Krystallen, die alle Reactionen der Bernsteinsäure gaben. Das Silbersalz enthielt 64.4 pCt. Ag; ber. 65.06 pCt.

Innsbruck, med.-chem. Laboratorium.

453. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure.

In der vorigen Mittheilung (S. 1382) habe ich gemeldet, dass sich, nach Entfernung des Bromoforms, durch Aether eine Säure ausziehen lässt; mittelst einiger Tropfen Wasser scheidet sich aus der letzteren eine Krystallmasse ab, die nach Reinigung bei 142° schmilzt; das neue Produkt ist Bibromacetonitril:

| | | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| Stickstoff gefunden | 7.23 pCt. | gefordert | 7.04 pCt. |
| Brom | - 80.36 | - | - 80.40 |

Die Entstehung lässt sich ganz leicht erklären durch die Annahme,

¹⁾ Berichte des naturwiss.-med. Vereins in Innsbruck, Jahrg. 1872.