

405. Moritz Traube: Berichtigung.

(Eingegangen am 1. Novbr.; verles. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem hat Hr. Meusel, ein hiesiger Chemiker, einige Versuche in den Comptes rendus¹⁾ veröffentlicht, durch die er u. A. zu nachstehenden Schlussfolgerungen gelangt:

1) Die Bakterien bewirken die Uebertragung des Sauerstoffs selbst dann, wenn er in chemischen Verbindungen enthalten ist.

2) Dadurch ist unzweifelhaft auch die Andeutung eines neuern Gesichtspunkts gegeben, von welchem aus man das Studium der Fäulniss der Vegetabilien betrachten kann.

Diese Schlussfolgerungen sind beide nicht neu. Ich habe in einer schon vor geraumer Zeit erschienenen Arbeit²⁾ nachgewiesen, dass das Hefeferment sowohl, als die Fäulnissfermente (als Träger des letzteren sind nach den Untersuchungen von Pasteur die Bakterien zu betrachten) Sauerstoff, der bereits chemisch gebunden ist, auf andere Körper zu übertragen im Stande sind, und habe ich überhaupt a. a. O. eine auf das eigenthümliche Verhalten der Fermente zum Sauerstoff gestützte Theorie der Gährung und Fäulniss gegeben.

Breslau, October 1875.

406. Ira Remsen: Ueber das Produkt der Einwirkung von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Notiz³⁾, welche ich im October vorigen Jahres niederschrieb und welche im Februar dieses Jahres im Druck erschien, habe ich einige vorläufige Beobachtungen beschrieben, die ich über den durch Einwirkung von Kalium auf bernsteinsaures Aethyl entstehenden Körper gemacht hatte. Ich habe mir auch in derselben Notiz die weitere Untersuchung dieses Körpers vorbehalten. In dem 14. Hefte dieser Berichte, welches ich heute erhalten habe, finde ich nun, dass eine Untersuchung dieses Körpers auch in Wislicenus' Laboratorium von Herrmann begonnen, und dass einige Resultate schon erhalten worden sind. Ich fühle mich daher veranlasst meine bisher gemachten Beobachtungen kurz zusammenzufassen. Zuerst aber erlaube ich mir eine Erklärung zu geben, wie ich scheinbar in das Feld des Hrn. Wislicenus gerathen bin. Als ich die Untersuchung des

¹⁾ 1875. Bd. 81, S. 533.

²⁾ Moritz Traube: Theorie der Fermentwirkungen. 1858. (Berlin, Dümmler), und ein Auszug davon in Poggend. Ann. 1858, Bd. 103, S. 331.

³⁾ American Journal of Science and Arts. Vol. IX, Febr. 1875, p. 120.

fraglichen Körpers aufnahm, glaubte ich nicht, dass er zu der Klasse von Verbindungen gehört, welche Wislicenus gegenwärtig so fleissig untersuchen lässt. Er schien mir allein dazustehen, und ich wollte gern etwas mehr von ihm wissen. Ich habe ihn deshalb dargestellt und habe auch verschiedene Versuche damit ausgeführt, um seinen chemischen Charakter näher kennen zu lernen, und wo möglich seine Constitution zu erforschen. Meine Versuche erlauben mir noch nicht mit Sicherheit den Schluss zu ziehen, den Hr. Wislicenus gezogen hat, nämlich, dass der Körper Succinylbernstensäureester sei. Ich glaube aber hierdurch gezeigt zu haben, dass ich nicht absichtlich in das Gebiet eines anderen Chemikers gedrungen bin und lasse nun die Beschreibung meiner Versuche folgen.

Die Darstellung des Körpers gelang sehr leicht und seine Eigenschaften waren dieselben, die von v. Fehling ursprünglich angegeben wurden. Nur den Schmelzpunkt fand ich bei 128° anstatt bei 133° , wie er von v. Fehling gefunden wurde. Er krystallisirt in schönen, flachen Nadeln, die oft eine beträchtliche Länge haben. Er ist beinahe farblos, doch ist ein Stich ins Gelb nicht wegzuschaffen.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung der Verbindung entsteht ein voluminöser, rother Niederschlag, welcher in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus der wässrigen Lösung fällt Salzsäure eine weisse Substanz, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Diese Substanz erwies sich als die ursprüngliche Verbindung. Derselbe rothe Niederschlag entsteht beim Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von der Verbindung und Natronhydrat, und ein ähnlicher Niederschlag, wenn Kalihydrat statt Natronhydrat angewandt wird.

Natriumverbindung. Diese Verbindung wurde durch Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von dem ursprünglichen Körper und Natronhydrat dargestellt. Sie fällt als ein prachtvoller, rother Niederschlag gleich heraus. Dieser Niederschlag besteht aus mikroskopischen Nadeln, welche abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen beim Trocknen die Farbe von roth zu gelb verändern, doch scheint es, als ob dieser Farbenwechsel nicht von einer chemischen Veränderung begleitet ist. Die Analysen ergaben folgende Resultate: I. 0.201 Grm. Substanz gaben 0.08 Grm. $\text{Na}^2 \text{SO}^4 = 0.0259$ Grm. Na = 12.89 pCt. Na. II. 0.1202 Grm. Substanz gaben 0.048 Grm. $\text{Na}^2 \text{SO}^4 = 0.0155472$ Grm. Na = 12.93 pCt. Na. Die Formel $\text{C}^{12} \text{H}^{14} \text{Na}^2 \text{O}^6 + 4 \text{H}^2 \text{O}$, verlangt 12.38 pCt. Na, und ist danach als die richtige anzusehen. Beim Kochen dieser Verbindung mit wenig Natronhydrat entsteht Bernsteinsäure.

Bariumverbindung. Setzt man eine Lösung des Körpers $\text{C}^{12} \text{H}^{16} \text{O}^6$ zu Barytwasser, so entsteht ein schöner, rosenrother Niederschlag, der der Natriumverbindung ähnlich sieht. Dieser wurde

durch Auswaschen mit heissem Wasser schnell von Barytwasser und dann durch Kochen mit Alkohol von unverbundenem $C^{12}H^{16}O^6$ befreit. Er wurde dann getrocknet und analysirt. Beim Trocknen veränderte sich die Farbe wie bei der Natriumverbindung. 0.1904 Grm. Substanz gaben 0.1085 Grm. $BaSO^4 = 0.063798$ Grm. $Ba = 33.51$ pCt. Ba . Die Formel $C^{12}H^{14}BaO^6 + H^2O$ verlangt 33.50 pCt. Ba . Diese Verbindung ist sehr beständig. Sie lässt sich mit Wasser und mit Alkohol kochen ohne Zersetzung zu erleiden. Durch Säuren aber wird sie ebenso wie die Natriumverbindung zersetzt, indem der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ herausfällt.

Calciumverbindung. Wendet man statt Barytwasser Kalkwasser an, so entsteht auch ein Niederschlag, welcher aber eine schöne Citronenfarbe besitzt. Dieser wurde in derselben Weise gereinigt wie der Barytniederschlag. Die Analyse gab folgende Zahlen: 0.21722 Grm. Substanz gaben 0.0937 Grm. $CaSO^4 = 0,0275$ Grm. $Ca = 12.67$ pCt. Ca . Die Formel $C^{12}H^{14}CaO^6 + H^2O$ verlangt 12.82 pCt. Ca . Diese Verbindung ist ebenso beständig wie die Bariumverbindung und gleicht dieser in jeder Hinsicht.

Magnesiumverbindung. Ich hatte eben gefunden, dass wenn der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ mit Magnesia gekocht wird, eine purpurfarbene Verbindung entsteht. Ich hatte sie aber noch nicht im Zustande der Reinheit erhalten, und natürlich auch nicht analysirt. Diese wird wohl dieselbe Verbindung sein, welche Wislicenus beschreibt, obwohl Herrmann letztere auf andere Weise erhalten hat.

Seit einiger Zeit bin ich ferner mit der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf den Körper $C^{12}H^{16}O^6$ beschäftigt, und, obwohl ich noch nicht im Stande bin irgend etwas ganz Bestimmtes darüber zu sagen, führe ich die Resultate doch an.

Phosphorsuperchlorid wirkt energisch auf den Körper ein, und es entwickeln sich dabei Ströme von Salzsäure. Erhitzt man, um die flüchtigen Phosphorverbindungen abzutreiben und setzt dann Wasser zu, so zersetzt sich das Chlorid, und der Körper $C^{12}H^{16}O^6$ wird zurückgebildet. Wenigstens entsteht dadurch eine feste Substanz, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber aus Alkohol unkrystallisiren lässt und bei 128° schmilzt. Versucht man das Chlorid durch Destilliren zu reinigen, so erleidet es Zersetzung, und indem eine kleine Menge Flüssigkeit überdestillirt, bleibt viel schwarzer, fester Rückstand im Kolben zurück. Die überdestillirte Flüssigkeit zersetzt sich gleich mit Wasser und liefert eine feste, krystallinische Substanz, deren Natur mir bis jetzt nicht näher bekannt ist. Das überdestillirte Chlorid scheint nicht Succinylchlorid zu sein, denn wird es in eine Kältemischung gebracht, so bleibt es flüssig, während das Succinylchlorid doch fest werden sollte. Das zuerst entstandene Chlorid wurde

sehr lange, aber nicht sehr hoch erhitzt, um die Phosphorverbindungen womöglich vollständig abzutreiben. Beim Erkalten wurde es nun fest und bleibt durchscheinend. Es zeigte keine Spur von Krystallisation. Es schmolz verhältnissmässig leicht. Ich habe eine Analyse dieser Verbindung gemacht und habe 24.52 pCt. Cl darin gefunden, während ein Körper von der Formel $C^{12}H^{14}O^4Cl^2$ 24.23 pCt. Cl verlangt. Da es aber möglich ist, dass das Chlorid schon durch das Erhitzen eine theilweise Zersetzung erleidet, kann ich vorläufig kein grosses Gewicht auf diese Analyse legen. Die bisher erhaltenen Resultate sind der Art, dass sie zu weiterer Untersuchung einladen, und da ich so weit gegangen bin, werde ich die Versuche mit Phosphorchlorid sobald als möglich zu Ende führen.

Von den Resultaten anderer Versuche die ich angestellt habe, erwähne ich folgende.

1. Chloracetyl übt keine Wirkung auf den Körper aus, wie zu erwarten war.

2. Ammoniak wirkt nicht ein, weder in wässriger noch in alkoholischer Lösung.

3. Wasserstoff im Entstehungszustand (aus Zinn und Salzsäure) wirkt nicht ein.

4. Eine Lösung von übermangansaurem Kalium, sowie verdünnte Salpetersäure, oxydiren den Körper sehr langsam. Die Produkte habe ich noch nicht untersucht.

5. Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, wird der Körper zersetzt. Die Produkte der Zersetzung sind Alkohol und eine feste, weisse, krystallinische Substanz, welche ich für Bernsteinsäure halte, obwohl ich sie nicht genau untersucht habe.

Zum Schluss nur ein Wort über die weitere Ausführung dieser Versuche. Ich glaube, dass ich mir durch meine erste Publication über diesen Gegenstand das Recht erworben habe, die Untersuchung des Fehling'schen Körpers zu Ende zu führen. Sollte aber Hr. Wislicenus jetzt im Stande sein gute Beweise für die von ihm aufgestellte Formel des Körpers beizubringen, bin ich bereit, die Untersuchung gleich fallen zu lassen. Die Versuche von Herrmann beweisen eine solche Formel jedenfalls nicht, und meine Versuche auch nicht. Im Gegentheil spricht der oben erwähnte Versuch mit Phosphorsuperchlorid gegen die Formel von Wislicenus, wie auch gegen die Ansicht von Geuther¹⁾, dass der Körper Dibernsteinsäureäther oder auch Diäthylendibernsteinsäure sei. Ich werde also einstweilen meine Versuche mit Phosphorsuperchlorid fortsetzen.

William's College, Vereinigte Staaten, 18. October 1875.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie, 1866, p. 5.