

2. Die Auflage der Berichte soll im Jahre 1884 auf 3300 Exemplare erhöht werden.

3. Um das Binden eines Jahrgangs der Berichte in drei Bänden zu erleichtern, soll der Referatenthail der Berichte vom Jahrgang 1884 an, zusammen mit den Patentberichten, besonders paginirt werden.

4. Die den einzelnen Heften der Berichte beigegebenen Inhaltsverzeichnisse, welche einem Beschluss der Publications-Commission vom 19. December 1883 zufolge in Zukunft nach der alphabetischen Aufeinanderfolge der Autorennamen zu ordnen sind, sollen vom Jahrgang 1884 der Berichte an, ebenso wie die am Schluss der Hefte auf Rechnung der Commissions-Buchhandlung der Gesellschaft zu publicirenden Annoncen auf weissem Papier abgedruckt und demgemäss hinfort nur die Umschläge der einzelnen Hefte aus farbigem Papier hergestellt werden.

5. Die Autoren- und Sachregister der Patente sollen in Zukunft mit dem Hauptregister eines jeden Jahrgangs der Berichte vereinigt werden.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

1. M. Ballo: Ein Beitrag zur Pflanzenchemie.

[Vorgetr. in der ungarischen Akad. d. Wissenschaften am 10. December 1883.]
(Eingegangen am 21. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten (XV, 3003) habe ich gezeigt, dass Kohlensäureanhydrid sich auch bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser verbindet und dann in allen Kohlensäurelösungen, natürlichen und künstlichen, Kohlensäurehydrat als solches enthalten ist. Dies ist demnach die Form, in welcher Kohlensäure in der Pflanze zur Assimilation gelangt.

Kolbe und Schmidt (Ann. Chem. Pharm. 119, 251) haben zuerst beobachtet, dass feuchte Kohlensäure durch Kalium zu ameisenurem Kalium reducirt wird. Dieser Process wird nun vielleicht richtiger durch folgende Gleichung ausgedrückt:

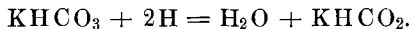


Zufolge dieser Reaktion nimmt man an, dass das erste Reduktionsprodukt in der Pflanze die Ameisensäure, oder gar der Aldehyd derselben H_2CO sei.

Da nun die Kohlensäure der Pflanze nicht allein in der Form des Hydrats geboten wird, sondern auch in jener der doppeltkohlen-sauren Salze im Wasser gelöst, so war zunächst das Verhalten der letzteren zu Reduktionsmitteln für mich von Interesse.

Ich fand alsbald, dass das Magnesium, welchem besonders im platinirten Zustande (vgl. diese Berichte XVI, 694) ziemlich stark reducirende Eigenschaften zukommen, Kohlensäure zu Ameisensäure zu reduciren nicht vermag. Das platinirte Magnesium vermag Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, es reducirt Nitrobenzol zu Anilin, Nitronaphtalin zu Naphtylamin, Ferricyankalium zu Ferrocyan-kalium. Auf Nitrile scheint es ohne Einwirkung zu sein. Nachträglich bemerke ich, dass die Zersetzung des Platinchlorids durch Magnesium schon von Hrn. Koninck im Jahre 1881, nach einem mir gütigst vom Verfasser zugeschickten Separatabdruck aus der »Revue universelle des Mines etc.« zur quantitativen Bestimmung des Kaliums im Kaliumplatinchlorid benutzt, Veranlassung zur Beobachtung der Wasserzersetzung gab. Gewiss war hieran das überschüssige Magnesium und das ab-geschiedene Platin Schuld.

Zur Reduktion der Kohlensäure und ihrer sauren Salze bedarf man eines energischeren Reduktionmittels. Als solches erwies sich Natriumamalgam, welches sowohl in den Lösungen des Kalium- und Natrium-, als auch des Calciumbicarbonates Ameisensäure erzeugte. Die verhältnissmässig grösste, zur Analyse vollkommen hinreichende Menge an Ameisensäure wurde aus dem Kalksalze erhalten, also aus jenem Salze der Kohlensäure, welches ein nie fehlender Bestandtheil der Bodenwässer ist. Das Calciumbicarbonat wurde erhalten, indem zu frisch gefälltem, durch Decantation gewaschenem Calciumcarbonat Kohlensäure geleitet wurde, bis sich eine hinlängliche Menge des Salzes gelöst hatte. Die Bildung des ameisen-sauren Salzes aus dem kohlen-sauren erfolgt nach der Gleichung:



Das »erste, sichtbare Produkt« der Kohlensäureassimilation im Chlorophyll ist bekanntlich die Stärke und es giebt Chemiker, die eine direkte Bildung eines Kohlenhydrates aus dem ersten Reduktionsprodukt der Kohlensäure für möglich halten (Baeyer, diese Berichte III, 66). Aber schon Liebig hat die Idee ausgesprochen, dass die Pflanze aus Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure und Salzen zunächst einfachere organische Verbindungen, die Säuren etc., und aus diesen erst die complicirteren stufenweise aufbaue. In dieser Ueberzeugung hat Kolbe seiner Zeit bekanntlich alle organischen Verbindungen als Derivate der Kohlensäure auffassen wollen.

Wenn man bedenkt, dass in der Pflanze auch solche hoch zu-sammengesetzte Körper (Proteinsubstanzen, Fette etc.) vorkommen,

welche ohne das Zuthun des Chlorophylls gebildet zu werden scheinen, und Erfahrungen im Laboratorium die verhältnissmässig leichte Bildung einfacherer organischer Verbindungen aus unorganischen nachweisen — scheint es mir nicht zu verfrüht sich jener Prozesse der synthetischen Chemie zu erinnern, welche möglicherweise auch von der Pflanze zur Bildung ihrer Bestandtheile benutzt werden können.

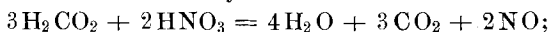
Die in den unreifen Trauben von Erlenmeyer (Zeitschr. für Chem. 1866, 639) und in den Blättern des wilden Weines von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 161, 229) aufgefundenene Glycolsäure sowohl, als auch die ganz allgemein verbreitete Weinsäure sind durch Reduktion der Oxalsäure erhalten worden, erstere von Crommydis (Bull. soc. chim. 27, 3), letztere von Debus (Ann. Chem. Pharm. 166, 124). Die Weinsäure hingegen ist nach Versuchen von Liebig, Dessaignes, Hornemann u. A. ein Oxydationsprodukt der meisten Kohlenhydrate und dürfte demnach umgekehrt durch Reduktion zur Bildung dieser Letzteren viel geeigneter sein als die Kohlensäure selbst.

Dasselbe liesse sich von allen übrigen Oxydationsprodukten der in der Pflanze vorkommenden organischen Substanzen behaupten. Je gemässiger die Oxydation, um so complicirter und der ursprünglichen Substanz näher verwandt ist das Produkt; bei genügend energischer Oxydation hingegen erhalten wir jene ursprünglichen Substanzen, aus welchen die Pflanze sich nährt. Je öfter ein Oxydationsprodukt auftritt, eine um so bedeutendere Rolle dürfte es beim entgegengesetzten Process, der Reduktion, spielen. Und gerade die im Pflanzenorganismus vorkommenden Säuren sind die am allgemeinsten auftretenden Oxydationsprodukte der chemischen Bestandtheile der Pflanze.

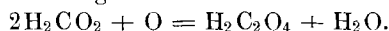
So wie in der Retorte des Chemikers ein Theil der auf einander einwirkenden Substanzen der Reaktion sich zu entziehen, oder zu Zwischenprodukten umgesetzt aufzutreten vermag, ebenso geschieht dies in der Pflanze normal, je nach der Art derselben in verschiedenem Maasse, ganz allgemein aber dann, wenn die weitere Aufarbeitung derselben (z. B. in Folge von Lichtmangel) unterbrochen wird. Es ist, als wenn die Natur einen Fingerzeig geben wollte über die Art der von ihr im Pflanzenleben angewandten Synthesen.

Der hier angedeutete Ideengang liess es sofort als wahrscheinlich erscheinen, dass der Oxalsäure eine viel grössere Bedeutung im Pflanzenorganismus zukommt, als ihr von den Pflanzenphysiologen eingeräumt wird. Allein zugegeben, dass ein Theil der Oxalsäure die ihr angewiesene Arbeit: Zersetzung des schwefelsauren Kalkes, erfüllt, so muss doch der bei weitem grösste Theil derselben als Rohmaterial zur Erzeugung der Glycol- und Weinsäure, resp. der Aepfel- und Bernsteinsäure u. s. w. dienen.

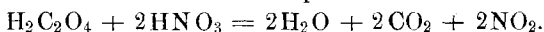
Es war demnach von grosser Bedeutung die Umwandlung des ersten Reduktionsproduktes der Kohlensäure, der Ameisensäure, in Oxalsäure künstlich durchzuführen. Wohl finde ich die Angabe, dass gewisse ameisensauren Salze beim Glühen sich unter Wasserstoffverlust in oxalsaure Salze umsetzen (Merz und Weith, diese Ber. XV, 1507). Allein ein derartiger Process kann in der lebenden Pflanze unmöglich angenommen werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich endlich, dass diese Umwandlung in der Pflanze wahrscheinlich die Salpetersäure besorgt. Die Salpetersäure oxydirt nämlich beim Erwärmen energisch die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser und wird hierbei selbst zu Stickoxyd reducirt:



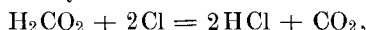
allein zu Beginn dieser Reaktion entsteht auch viel Oxalsäure. Unterbricht man nämlich die Reaktion, nachdem die Entwicklung der braunen Dämpfe begonnen, durch Eingiessen von kaltem Wasser, so kann in der Flüssigkeit auf bekannte Weise Oxalsäure nachgewiesen werden. Der erhaltene oxalsaure Kalk enthielt bei 208° getrocknet 31.16 pCt. Calcium (Theorie 31,25 pCt.). Die Bildung der Oxalsäure erfolgt nach der Gleichung:



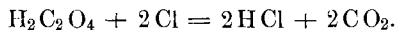
Bei höherer Temperatur und in Gegenwart überschüssiger Säure wird auch die Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, die Salpetersäure aber selbst zu Untersalpetersäure reducirt:



Auch das Chlor oxydirt bekanntlich die Ameisensäure:



dieselbe Wirkung übt das Chlor auch auf die Oxalsäure aus, indem man z. B. Oxalsäure mit Chlorwasser erwärmt:

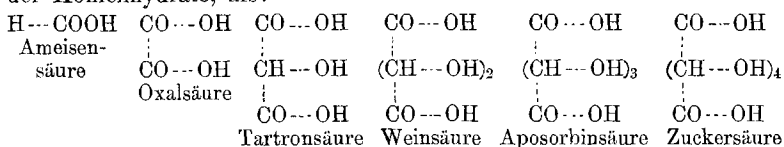


Ich glaube hiermit einen Grund dafür gefunden zu haben, warum der Pflanze die Stickstoffnahrung in Form von Salpetersäure geboten werden muss. Im lebenden Organismus wird wohl ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak, ein anderer wahrscheinlich zur salpetrigen Säure reducirt. Ersteres giebt dann Veranlassung zur Bildung von Ammoniakderivaten, die letztere zur Bildung alkoholartiger Verbindungen aus den amidartigen. Der grösste Theil, wie gesagt, wird zu Stickstoffoxyd reducirt und aus diesem durch Sauerstoff und Wasser wieder Salpetersäure regenerirt; so kommt es, dass verhältnissmässig wenig Salpetersäure Veranlassung zur Bildung von viel Oxalsäure werden kann, welche wieder als Ausgangspunkt der oben angedeuteten Reduktionsprocesse zu betrachten ist.

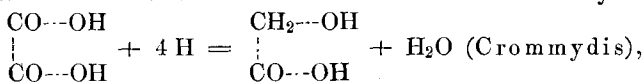
Wenn man sich daran erinnert, dass die üppige Entwicklung vieler Pflanzen an gewisse organische Substanzen im Boden gebunden

ist (z. B. die der Haideerdepflanzen, Azaleen, Rhododendron etc.), dass im allgemeinen ein rasches Wachstum — wie das ein jeder Gärtner weiss — von der genügend hohen Temperatur des Bodens sowohl, als auch dem Gehalte desselben an organischen (kohlen säureliefernden) und unorganischen Nahrungsstoffen abhängt; wenn man sich ferner daran erinnert, dass gewisse Säuren im Frühlingssaft auftreten und mit dem Fortschreiten der Reife abnehmen oder ganz verschwinden, dass gewisse Pflanzen sich nur vom Saft anderer Pflanzen zu ernähren vermögen — so kann man sich unmöglich der Vermuthung erwehren, dass der Wurzel, ausser den ihr sonst zugeschriebenen auch die Aufgabe zufällt: die unorganischen Nahrungsstoffe in einfachere organische umzuwandeln. Dies geschieht zunächst durch Reduktion. Wenn man das Chlorophyll als eine Art Thermosäule betrachten will, welche die Wärme- und Lichtstrahlen in galvanischen Strom und diesen sofort in chemische Arbeit: zur Zersetzung des Wassers umzusetzen vermag, so wird als Reduktionsmittel theils der so frei werdende Wasserstoff, theils die durch Reduktion der Kohlen säure entstandene Ameisensäure, vielleicht auch der aus letzterer durch weitere Reduktion entstandene Aldehyd derselben zu betrachten sein.

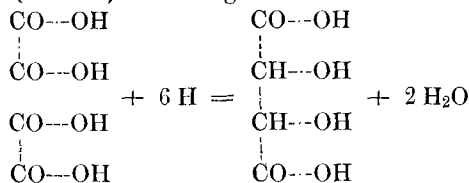
Betrachtet man die Zusammensetzung einiger Oxydationsprodukte der Kohlenhydrate, als:



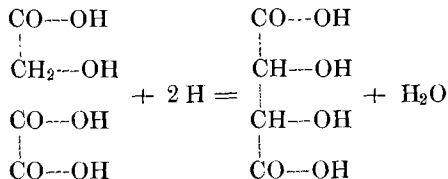
und erinnert man sich der Reduktion der Oxalsäure zu Glycolsäure:



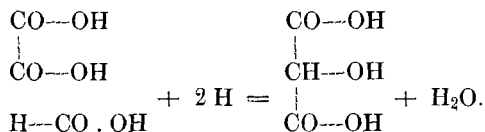
so erscheint es nicht unmöglich, dass die Reduktion der Oxalsäure zu Weinsäure (Debus) auch so gedacht werden kann:



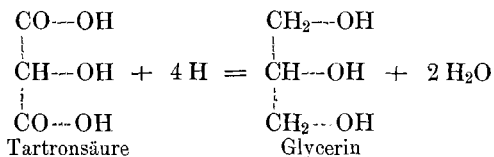
oder:



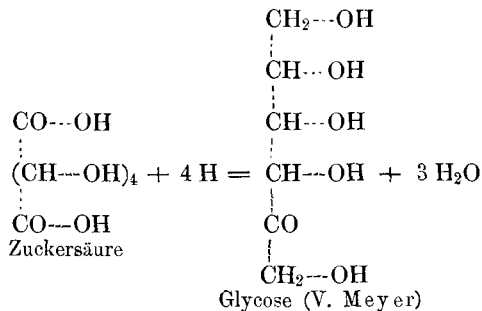
Die Bildung der Säuren mit ungerader Anzahl CH--OH-Gruppe kann unter Mitwirkung der Ameisensäure geschehen:



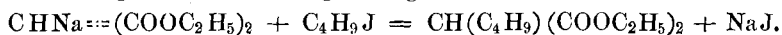
Durch weitere Reduktion der Carboxyle können schliesslich Alkohole entstehen:



oder:



Die Rolle der Salze im pflanzlichen und thierischen Organismus ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben; möglich, dass sie in Folgendem besteht. Die synthetische Chemie lässt allgemein Derivate mit negativen auf solche mit positiven Radikalen einwirken, um complicirter zusammengesetzte Verbindungen zu gewinnen z. B:

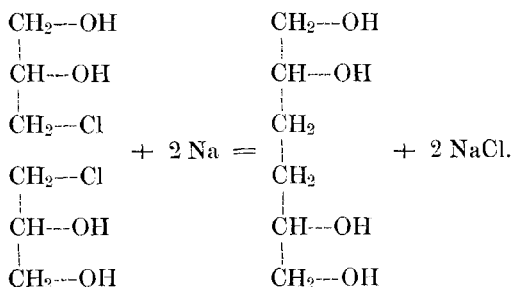


Da man an lebenden Pflanzen elektrische Ströme unzweifelhaft beobachtet, so ist, wie oben bemerkt, das Vorhandensein solcher, welche sofort in chemische Arbeit umgesetzt werden, durchaus nicht unmöglich. Diese Arbeit kann aber nicht blos in der Zersetzung des Wassers, sondern auch in der Zersetzung der Salze bestehen. Die Zersetzungsprodukte des Salzes können aber am negativen Pole die Bildung von Metallderivaten, am positiven Pole eine solche von Derivaten mit negativen Radikalen (unter eventueller Sauerstoffabspaltung) veranlassen. Am anderen Orte geben diese Derivate, auf einander einwirkend, eine complicirter zusammengesetzte Substanz, und das Salz wird zurückgebildet, um auf's Neue dieselben Prozesse zu

veranlassen. Dies erklärt, warum die Menge der unorganischen Salze verhältnissmässig gering sein kann.

Es ist nur zu bedauern, dass während wir den Schwefelsäurerest $\text{SO}_2\text{---OH}'$ enthaltende Derivate in grosser Anzahl kennen und wissen, dass dieselben sich auf oben angedeutete Weise den Metallderivaten gegenüber verhalten — solche mit den Phosphorsäureresten $(\text{PO}[\text{OH}]_2)'$, $(\text{PO---OH})''$, vielleicht mit Ausnahme der von Michaelis (Ann. Chem. Pharm. 181, 303) dargestellten phosphenyiligen Säure und der Phosphenylsäure, noch ganz und gar unbekannt sind. Und doch dürfte gerade das Studium dieser Körper von entscheidendem Einflusse auf die Pflanzenchemie werden; dies unterliegt im Anbetracht der hohen Wichtigkeit der phosphorsauren Salze im Pflanzenleben keinem Zweifel.

Durch Einwirkung von Natrium auf in wasserfreiem Aether gelöstes Chlorhydrin erhielt ich einen, mit dem in der Natur vorkommenden Erythrit homologen Hexylalkohol $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})_4$, welchen ich vorläufig Glycerythrin nennen möchte, als einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, dicken, gelblichen, etwas bitter schmeckenden Syrup, nach der Gleichung:



Indem ich die nähere Beschreibung dieses neuen Alkohols für eine andere Gelegenheit vorbehalte, will ich nur noch bemerken, dass in der Pflanze ausser den angeführten Processen auch Condensationen unter Wasseraustritt und die Bildung polymerer Körper eine grosse Rolle spielen. Auf die erstere Art der Bildung neuer Körper im Pflanzenorganismus hat schon Baeyer (l. c.) aufmerksam gemacht; zur Bildung polymerer Körper sind bekanntlich die Aldehyde am meisten disponirt und erinnere ich hierbei vor allem an Butlerow's Trioxymethylen und Methylenitan und Renard's polymeres Trioxymethylen, als an solche Körper, welche in vielen Beziehungen den Zuckerarten ähnliche Eigenschaften aufweisen.