

sulfonsäure und bei der Einwirkung von verdünntem Alkohol *m*-Nitrobenzolsulfonsäure gab.

Ich versuchte nun die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Benzolsulfonsäurechlorid, und schon bei gewöhnlicher Temperatur gaben die mit Eisessig vermischten Substanzen Diphenyldisulfid  $(C_6H_5)_2S_2$  vom Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ . Aus dem Chlorid der  $\beta$ -Naphthalinsulfonsäure erhielt ich schwerlösliches, bei  $139^{\circ}$  schmelzendes  $\beta$ -Dinaphtyldisulfid.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die sogenannten Sulfimidoverbindungen Nitrodiphenyldisulfide oder Nitrodinaphtyldisulfide sind. Sie haben somit die Formeln  $(C_6H_4NO_2)_2S_2$  und  $(C_{10}H_6NO_2)_2S_2$ , nicht  $C_6H_4NHSO_2$  und  $C_{10}H_6NHSO_2$ , wie ich früher angenommen hatte.

Dass man bei der genannten Reaction Nitrothiophenole nicht erhält, rührt von der Gegenwart des freien Jods her.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Gruppe  $SO_2Cl$  sehr leicht von Jodwasserstoff angegriffen wird, während die Gruppe  $SO_2NH_2$  sehr resistent ist.

Upsala. Universitätslaboratorium, im März 1888.

**196. Th. Bokorny: Ueber das angebliche Vorkommen von Wasserstoffsperoxyd in Pflanzen- und Thiersäften.**

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einer Publication von C. Wurster in diesen Berichten XIX, 3195 ff. soll Wasserstoffsperoxyd ein weit verbreiteter Bestandtheil vegetabilischer und thierischer Säfte sein, nachweisbar durch Tetramethylparaphenyldiamin-Reagenspapier. Aus der Blaufärbung des ursprünglich farblosen Papieres schliesst Wurster auf das Vorhandensein von Wasserstoffsperoxyd in den untersuchten Säften. Frisch durchschnittene Muskeln, Speichel, Schweiß, die befeuchtete Haut, Kartoffelschnitte, Chlorophyll etc. bewirken nach Wurster Blaufärbung eines Reagenspapieres und sollen deshalb Wasserstoffsperoxyd enthalten.

Bei der physiologischen Bedeutung, welche demnach dem Wasserstoffsperoxyd zukäme und welche ihm theoretisch auch ohne den Nachweis seines Vorkommens schon zugesprochen worden ist, war es geboten, Wurster's Angaben einer weiteren Prüfung zu unterziehen, um so mehr als auf Wurster's Publication hin die Blaufärbung jenes Reagenspapieres von geschätzten Pflanzenphysiologen schon als Beweis

für die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd in verschiedenen von ihnen vorgenommenen Objecten angesehen worden ist.

Was zunächst die Thatsache der Blaufärbung jenes Papieres durch Pflanzensäfte betrifft, so kann ich dieselbe für einige Objecte bestätigen. Durchschnittene Aepfel z. B. färben das auf die Schnittfläche gelegte Reagenspapier in kurzer Zeit blau, durchschnittene Kartoffeln ebenfalls und vermuthlich noch viele daraufhin zu untersuchende Pflanzentheile.

Anders verhält es sich mit der von Wurster gegebenen Deutung jener Bläuung. Dass dieselbe mit gar keiner Sicherheit auf Wasserstoffsuperoxyd schliessen lässt, geht schon aus den von Wurster selbst gegebenen Angaben hervor. Hiernach bläuen das Papier alle Superoxyde, ferner Nitrite, feuchtes Silberoxyd, Chinon, Kupfersulfat, Aldehyde, ätherische Oele, einzelne Alkohole, Aceton, poröse Körper (wie Platinschwamm und Holzkohle); bei Zutritt von Sonnenlicht »die meisten Körper, welche wir als Desinfectionsmittel benützen, anfangend mit dem Kochsalz, Zucker, Holzkohle bis zum Sublimat«. Ich könnte noch weitere Bläuungsmittel hinzufügen, wie Bleiessig, Silbernitrat; bei weiterem Suchen liesse sich die Zahl derselben jedenfalls noch weiter vermehren. Für die vorliegende Frage sind indess nur solche Stoffe von Belang, welche in Pflanzen oder Thieren gefunden werden. Als solche sind nun Aldehyde, ätherische Oele, Alkohole, Kochsalz und Zucker zweifellos anzusprechen, ja einzelne derselben sind weit verbreitete Bestandtheile der vegetabilischen oder animalischen Säfte. Wie kann demnach aus der Bläuung jenes Reagenspapieres auf Wasserstoffsuperoxyd im Pflanzen- und Thierkörper geschlossen werden?

Sogar der im Wasser gelöste Sauerstoff ist, wie ich mich überzeugt habe, im Stande, Wurster's Papier intensiv zu bläuen, allerdings etwas langsamer als es z. B. Aepfel- und Kartoffelschnitte thun. Legt man Wurster's Reagenspapier mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet zwischen zwei Uhrschildchen, so zeigt es schon nach kurzer Zeit Bläuung, nach mehreren Stunden erhebliche Blaufärbung, nach zwölf Stunden sind Papier und Flüssigkeit intensiv blau, wobei es gleichgiltig ist, ob man destillirtes oder Brunnenwasser anwendet.

Wurster's Reagenspapier ist demnach so vielseitig angreifbar, dass es nicht zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd benützt werden kann. Insbesondere ist dagegen Verwahrung einzulegen, dass auf Grund solcher Reaction das Wasserstoffsuperoxyd als weitverbreiteter Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers bezeichnet wird, eine Behauptung von nicht unerheblicher physiologischer Tragweite. Man könnte es höchstens als möglich hinstellen, dass Spuren von Wasserstoffsuperoxyd in den betreffenden Objecten enthalten seien, da Wasserstoffsuperoxyd die Bläuung auch bewirkt, nicht aber als sicher.

Bezüglich der Pflanzen, welche die Reaction auf actives Albumin geben, ist schon früher von Hoppe-Seyler behauptet worden, dass sie Wasserstoffsperoxyd enthalten. Ich habe das Hauptobject, das Loew und ich zu unsern Versuchen über lebendes Protoplasma verwendeten, auf Wasserstoffsperoxyd mit den bekannten Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd geprüft<sup>1)</sup> und dessen Abwesenheit constatirt. Wurster's Papier wird von dem Saft von Algen (Spirogyren) nicht stärker gebläut als von Wasser allein.

Als empfindliche Reaction auf Wasserstoffsperoxyd<sup>2)</sup> ist schon seit geraumer Zeit die Blaufärbung des Jodkaliumstärkepapieres bekannt; ferner die Blaufärbung einer Lösung von Eisenvitriol und Gerbstoff. Da Wurster einen Vergleich dieser Reactionen mit der vor ihm entdeckten nicht angestellt hat, verglich ich die Wirkungsintensität des Wasserstoffsperoxyds auf 1. Jodkaliumstärkepapier, 2. Eisenvitriol und Gerbsäure, 3. Wurster's Papier. — Hiernach erleidet Jodkaliumstärkepapier noch durch Wasserstoffsperoxydlösung von 1:100000 deutliche Violettfärbung; eine Lösung von Eisenvitriol und Gerbstoff wird bei ebensolcher Verdünnung des Wasserstoffsperoxyds noch deutlich gebläut; Wurster's Papier erleidet dadurch keine stärkere Bläuung als sie Wasser allein (resp. der darin gelöste Sauerstoff) schon hervorruft. Bei Verdünnung des Wasserstoffsperoxyds von 1:20 000 giebt auch Wurster's Papier eine deutliche Wasserstoffsperoxyd-Reaction, d. h. eine stärkere und raschere Blaufärbung als durch Wasser allein. Bezüglich des Jodkaliumstärkepapieres ist noch zu erwähnen, dass die Reaction desselben im Allgemeinen etwas langsamer erfolgt als die des Wurster'schen Reagenspapieres; hingegen tritt dessen Bläuung niemals durch den im Wasser gelösten Sauerstoff ein, ist also einer sichereren Deutung fähig als Wurster's Reaction.

Bei Aufsuchung geringer Mengen von Wasserstoffsperoxyd — denn um solche kann es sich im Pflanzen- und Thierkörper nur handeln — sind daher vor allen andern jene schon lange bekannten Reactionen auf Wasserstoffsperoxyd anzuwenden. Wurster's Tetramethylparaphenylendiamin-Reagenspapier giebt keinen sichern Aufschluss.

Erlangen, am 22. März 1888.

<sup>1)</sup> Das Wasserstoffsperoxyd und die Silberabscheidung durch actives Albumin, Pringsh. Jahrb. für wiss. Bot. XVII, 2.

<sup>2)</sup> Damit soll nicht gesagt sein, dass die angeführten Reactionen nur von Wasserstoffsperoxyd allein gegeben würden.