

Da es aber für den Einzelnen nicht möglich ist, das grosse Gebiet der Kohlenhydrate abzusuchen, so richte ich an alle Fachgenossen, welche mit pflanzenchemischen Studien beschäftigt sind, die Bitte, die ihnen vorkommenden Zuckerarten durch die optische Untersuchung der Hydrazone oder Osazone nach der beschriebenen Methode zu prüfen. Ich erkläre mich ferner bereit, diese Untersuchung selbst auszuführen, wenn mir kleine Mengen des Präparates anvertraut werden.

Durch solche gemeinsame Arbeit dürfte bald das Material für die Lösung der oben berührten Frage zusammengetragen und vielleicht der Schlüssel für die Aufklärung des Assimilationsprocesses gefunden werden. Es scheint mir wohl möglich zu sein, dass die Pflanze zunächst gerade so wie die chemische Synthese die Zuckerarten der inactiven Reihe bereitet, dass sie dann die letzteren spaltet und die Glieder der d. Mannitreihe als Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannose zur Bereitung von Stärke und anderen Kohlenhydraten benutzt, während die optisch entgegengesetzten Isomeren für andere uns noch unbekannt Zwecke dienen. Ich habe selbst die Absicht, von diesem Gesichtspunkte aus den Assimilationsprocess im kommenden Frühjahr an der lebenden Pflanze zu untersuchen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem Assistenten Hrn. Dr. Joseph Hirschberger für die ausserordentlich werthvolle Hülfe, die er mir bei dieser langwierigen und mühsamen Arbeit leistete, besten Dank zu sagen.

Nachschrift. Inzwischen ist es mir gelungen, die Gluconsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 170° theilweise in d. Mannonsäure umzuwandeln. Umgekehrt liefert die letztere unter denselben Bedingungen kleine Mengen einer Säure, welche der Gluconsäure sehr ähnlich ist. Ich hoffe, darüber bald Näheres mittheilen zu können.

56. Robert Demuth und Victor Meyer:
Ueber die Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Im Laufe seiner klassischen Arbeiten ¹⁾ über das Zinkäthyl studirte Frankland auch die Einwirkung des Sauerstoffs auf eine verdünnte Lösung desselben und gab an, dabei Zinkäthylat, $Zn \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, bekommen zu haben. Hiernach würden also zwei Atome Sauerstoff sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 46.

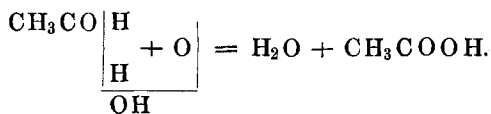
zwischen Zink und Kohlenstoff einschieben. Frankland erhielt das Zinkäthylat zwar nicht rein, doch ergaben ihm die Analysen des so gewonnenen weissen Pulvers Zahlen, welche ihn zu dem Schlusse veranlassten, dass ein Gemenge von Zinkäthylat, Zinkoxyd und essigsaurem Zink vorliege.

Die Entstehung von Zinkäthylat bei dieser Reaction haben wir immer für höchst merkwürdig gehalten, denn es gilt in der organischen Chemie als Regel, dass bei Oxydationen der Sauerstoff sich nicht zwischen zwei miteinander verbundene Atome einschiebt. Beruht doch auf dieser Annahme der Schluss, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, da dieselben aus den Mercaptanen durch Oxydation entstehen, ebenso wie sie durch Reduction wieder in diese übergehen. Vermöchte der Sauerstoff sich zwischen Kohlenstoff und Schwefel einzuschieben, so könnte den Sulfosäuren allenfalls auch die Formel $R-O-SO_2H$ zugeschrieben werden. Aber auch zwischen Schwefel und Wasserstoff schiebt sich bei dieser Oxydation der Sauerstoff nicht ein, wie es nach der Formel den Anschein haben könnte, denn der erste Oxydationsvorgang ist die Umwandlung der Mercaptane in Disulfide



welche dann weiter in normaler Weise zu Sulfosäuren oxydirt werden.

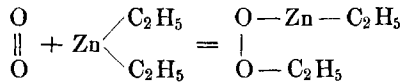
Eine Ausnahme von der genannten Regel scheint die Hydroxylierung durch directe Oxydation zu bilden, vor allem also die Umwandlung der Aldehyde in Säuren. Allein diese Ausnahme halten wir nur für eine nicht wirkliche. Wir zweifeln nicht, dass dieselbe immer unter Mitwirkung von Wasser vor sich geht; z. B. beim Acetaldehyd nach der Gleichung:



Danach würde hier ein ganz normaler Oxydationsvorgang, nicht ein Einschieben von Sauerstoff zwischen Kohlen- und Wasserstoff vorliegen. Bei Oxydationen auf nassem Wege ist diese Annahme ohne Weiteres zulässig. Allein auch die Thatsache, dass trockener Sauerstoff die Aldehyde oxydirt, steht mit unserer Annahme nicht im Widerspruch, denn nach der genannten Gleichung wird das an der Reaction betheiligte Wassermolekül in derselben wieder erzeugt, und es genügt daher ein einziges Molekül Wasser, um beliebig viele Moleküle Aldehyd durch Sauerstoff oxydirbar zu machen. Absolute Fernhaltung

aller Feuchtigkeit vom Sauerstoff und Aldehyd ist aber eine Unmöglichkeit.

Nach diesen Erwägungen schien es uns wünschenswerth, die Annahme Frankland's¹⁾, dass das von ihm erhaltene Product Zinkäthylat enthalte, einer neuen Prüfung zu unterziehen. Bei Weitem wahrscheinlicher schien uns die Auffassung, dass die von ihm erhaltene Verbindung dadurch entstehe, dass die doppelte Bindung des Sauerstoffmoleküls durch Addition von Zinkäthyl gelöst und in eine einfache verwandelt werde:



Ein solcher Körper würde dem Zinkäthyl isomer sein, aber ganz andere Eigenschaften haben müssen, als sie von diesem zu erwarten sind.

Wir bereiteten die Substanz durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in Zinkäthyl, welches mit dem sechs- bis achtfachen Volumen Ligoïn verdünnt war. Das auf diese Weise erhaltene schöne weisse Pulver wurde abfiltrirt und mit trockenem Ligoïn, dann mit Aether gewaschen. Zunächst überzeugten wir uns, dass die Annahme Frankland's, dem Pulver sei essigsäures Zink beigemischt, für das von uns untersuchte Product nicht zutrifft. (Uebrigens sucht Frankland die Bildung der Essigsäure auf Mitwirkung des zur Verdünnung benutzten Aethyläthers zurückzuführen, während wir, wie angeführt, mit Ligoïn arbeiteten.) Unser Product zeigt keine einzige Reaction der Essigsäure, giebt auch an kaltes Wasser nichts ab, während Zinkacetat in Wasser leicht löslich ist. In dem Oxydationsproducte lassen sich erhebliche Mengen von Zinkoxyd und kohlen-säurem Zink neben einer organischen Zinkverbindung nachweisen. Eine Reindarstellung derselben ist ausgeschlossen, da alle drei Körper in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich sind. Auch sind die relativen Mengen derselben nicht constant, weshalb wir bei den Analysen von Producten verschiedener Darstellungen durchaus schwankende Werthe erhielten.

Zinkbestimmungen:

- 1) 0.2412 g Oxydationsproduct gaben 0.1390 g Zinkoxyd.
- 2) 0.2760 g Oxydationsproduct gaben 0.1738 g Zinkoxyd.
- 3) 0.2654 g Oxydationsproduct gaben 0.1390 g Zinkoxyd.
- 4) 0.1892 g Oxydationsproduct gaben 0.1212 g Zinkoxyd.
- 5) 0.2280 g Oxydationsproduct gaben 0.1156 g Zinkoxyd.
- 6) 0.2420 g Oxydationsproduct gaben 0.1328 g Zinkoxyd.
- 7) 0.2788 g Oxydationsproduct gaben 0.1532 g Zinkoxyd.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 95, 46.

Kohlenwasserstoffbestimmungen:

1) 0.1556 g Oxydationsproduct lieferten 0.0436 g Kohlensäure und 0.0406 g Wasser.

2) 0.2510 g gaben 0.0940 g Kohlensäure und 0.0732 g Wasser.

3) 0.6222 g lieferten 0.3668 g Kohlensäure und 0.2286 g Wasser.

Bei den verschiedenen Präparaten wurden so nachfolgende procentische Werthe gefunden:

Zink: 46.24; 50.54; 42.21; 51.41; 40.69; 44.03; 44.09 pCt.

Kohlenstoff: 7.64; 10.21; 16.08 pCt.

Wasserstoff: 2.89; 3.24; 4.08 pCt.

Das Pulver wird beim Erhitzen, wie schon Frankland beschreibt, unter gewaltsamer Gasentwicklung und Umherschleudern weisser, flockiger Massen zersetzt. Unter Umständen kann es sogar mit heftigem Knall explodiren — so namentlich beim raschen Erhitzen etwas grösserer Mengen unter vermindertem Drucke.

Derartige Eigenschaften sind von einem Körper der Formel $Zn < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$, welcher doch ein analoges Verhalten, wie Natriumäthylat, $NaOC_2H_5$, zeigen sollte, nicht zu erwarten; doch überraschen dieselben nicht, wenn der Körper, wie unsere Formel es ausdrückt,

die Gruppe $\begin{matrix} O- \\ | \\ O- \end{matrix}$ enthält, welche ja bei den Hyperoxyden der

Säureradicale ein hohes Maass von Explosivität verursacht, bei dem Wasserstoffhyperoxyd und Ozon mindestens leichte Zersetzlichkeit zur Folge hat. Dass nicht eine Verbindung $Zn < \begin{matrix} C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ vorliegt, wie sie Butlerow¹⁾ in der Methyl-, Lissenko²⁾ in der Aethylreihe angenommen haben, folgt aus dem Umstande, dass bei der Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure kein brennbares Gas (Aethan) entsteht. Für obige Hyperoxydformel spricht ferner der Umstand, dass, wie wir gefunden haben, das weisse Pulver aus angesäuerter Jodkaliumlösung bei Luftabschluss reichliche Mengen von Jod ausscheidet, was bei der Auffassung desselben als Zinkäthylat völlig unverständlich wäre; unsere Annahme hatte uns indessen dieses Verhalten zum Voraus erwarten lassen. Die ausgeschiedene Jodmenge ist bei Präparaten verschiedener Darstellung, je nachdem dieselben mehr oder weniger der organischen Verbindung neben Zink-Oxyd und -Carbonat enthalten, eine wechselnde. Wir fanden z. B., dass

¹⁾ Jahresber. 1864, 467.

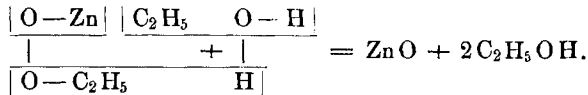
²⁾ Jahresber. 1864, 470.

1) 0.1218 g des Oxydationsproductes aus einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Jodkaliumlösung [bei Luftabschluss] 0.0589 g Jod,

2) 0.1122 g Substanz 0.0553 g Jod ausschieden. (Die Jodmenge wurde durch Titriren bestimmt; Parallelversuche mit Proben der nämlichen angesäuerten Jodkaliumlösung ohne Zusatz der Substanz ergaben kein Jod.)

Hiernach wurden von 100 Gewichtstheilen des obigen Körpers im einen Falle 48.36 und im anderen 49.29 Theile Jod in Freiheit gesetzt.

Noch müssen wir bemerken, dass das weisse Pulver bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Alkohol liefert, welchen wir völlig rein isoliren konnten, während Aethan, dessen Entstehen neben Sauerstoff nach unserer Formel möglich erschien, nicht auftrat. Demnach verläuft die Reaction wohl nach folgendem Schema:



Hier sei noch angeführt, dass Zinkäthylat auch auf andere Weise nicht erhalten wird. Nach den Angaben von Butlerow und Lissenko¹⁾ ist die Entstehung desselben angenommen worden bei der Zersetzung von Zinkäthyl mit absolutem Alkohol. Auf diese Weise erhielten wir ein weisses Pulver, welches von dem vorher beschriebenen in jeder Hinsicht verschieden ist, beim Erhitzen z. B. nicht verpufft, sondern sich langsam und ruhig zersetzt. Diese Substanz ist indessen ebenfalls kein Zinkäthylat, denn beim Destilliren mit Wasser bezw. verdünnter Schwefelsäure liefert sie keine Spur von Alkohol. Welches ihre chemische Natur ist, haben wir nicht zu ermitteln versucht.

Hiernach ist ein Zinkäthylat zur Zeit nicht bekannt. Falls dasselbe überhaupt existenzfähig ist, könnte es vielleicht durch Einwirkung von wasserfreiem Chlorzink auf Natriumäthylat erhalten werden.

¹⁾ loc. cit.